SPEKTROSKOPIE UND KINETIK ZWEIPHOTONEN-GEPUMPTER METALL-EDELGAS-EXCIMERE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Heinz Hartmut Ibowski
aus Hilden

Düsseldorf 1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0113

SPEKTROSKOPIE UND KINETIK ZWEIPHOTONEN - GEPUMPTER METALL - EDELGAS - EXCIMERE

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Heinz Hartmut Ibowski
aus Hilden

Düsseldorf 1985

1.Berichterstatter : Prof. Dr. W. Behmenburg
2.Berichterstatter : Prof. Dr. J. Uhlenbusch

Tag der mündlichen Prüfung : 6.2.1985

Inhaltsverzeichnis

1. Excimere als Lasermedien 1

2. Wechselwirkungspotentiale 10
2.1. Ergebnisse der quasistatischen Theorie 11
2.1.1. Voraussetzungen 11
2.1.2. Absorption und stimulierte Emission 12
2.1.3. Bedingung für Nettoverstärkung 14
2.1.4. Fluoreszenzprofile 15
2.2. Experimentelle Bestimmung der Cd-5^1P-Edelgas-Potentiale 17
2.2.1. Apparativer Aufbau 18
2.2.2. Aufnahme der Fluoreszenzprofile 25
2.2.3. Auswertverfahren 26
2.2.4. Resultate und Diskussion 29
2.2.5. Abschätzung der Nettoverstärkung 34

3. Kinetik 37
3.1. Pump- und Verlustprozesse 37
3.2. Ratengleichungen 43
3.2.1. Zwei-Photonen-Absorption Cd ($5s^1S - 6s^1S$) 45
3.2.2. Verstärkte spontane Emission Cd ($6s^1S - 5p^1P$) 46
3.2.3. Photoionisation 48
3.2.4. Laserabsorption aus Cd 5^1P 49
3.2.5. Stoßtransfer Cd ($5p^1P - 5p^3P$) 49
3.2.6. Reabsorption der Resonanzstrahlung 51
3.2.7. Bildung der Excimerzustände 51
3.2.8. Zur Numerik 52
3.3. Meßverfahren 53
3.3.1. Emission in Vorwärtsrichtung 53
3.3.2. Besetzung des Cd 5^1P-Zustands 55
3.3.3. Ionisation 56
3.3.4. Zeitliches Abklingen der Fluoreszenz 56
3.4. Ergebnisse für Cd-He 58
3.4.1. Anregungsfunktionen für stimulierte 1040nm-Emission und 229nm-Fluoreszenz 58
3.4.2. He-Druck-Abhängigkeit der Besetzungsdichten 60
3.4.2.1. Zwei-Photonen-Absorption 62
3.4.2.2. Cd 5^1P-Besetzung 64
3.4.3. Querschnitte für Verlustprozesse 70
3.4.3.1. Photoionisation 72

3.4.3.2. Laserabsorption 74
3.4.3.3. Stoßtransfer 78
3.4.4. Einfluß der Pumpintensität 82
3.5. Ergebnisse für Cd-Ar und Cd-Xe 85
4. Cd 5^1P-Edelgasexcimere als Laser? 90
Zusammenfassung 91
Literaturverzeichnis 95
Anhang 98
Geräteliste 106
Dank 108
Lebenslauf 109

1.Excimere als Lasermedien

Excimere haben in den letzten Jahren als aktive Medien in Hochleistungslasern immer mehr an Bedeutung gewonnen.

Der Begriff Excimer (excited dimer) wurde 1960 von Stevens und Hutton /1/ eingeführt. Man bezeichnet damit zweiatomige Moleküle, deren Grundzustand antibindend bzw. höchstens schwach bindend ist, deren elektronisch angeregte Zustände jedoch stabil oder sogar metastabil sind, abhängig davon, ob ihre Symmetrie Dipolübergänge zum abstoßenden Grundzustand erlauben oder nicht (vgl. Fig.1). Gehören das elektronisch angeregte Atom A und sein Partneratom M der gleichen Atomsorte an, spricht man von homonuklearen Excimeren, andernfalls von heteronuklearen.

Typisch für solche Systeme sind Emissionskontinua, die aus gebunden-frei Übergängen resultieren, bei denen die Moleküle nach Aussenden eines Photons dissoziieren. Diese Eigenschaft macht

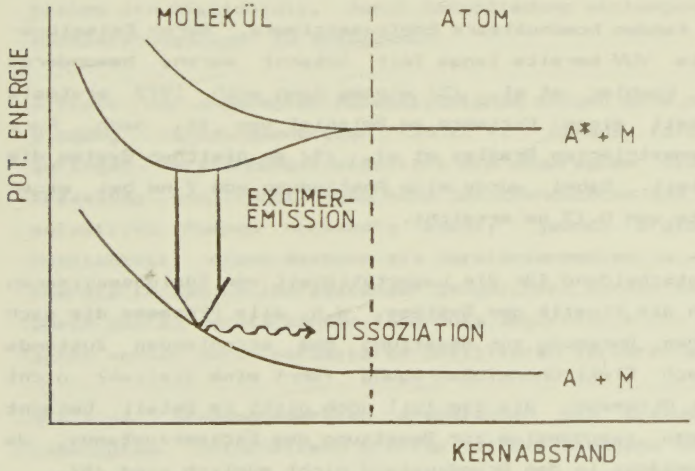

Fig. 1 :
Schematische Darstellung der Potentialkurven eines Excimermoleküls

Excimere zu aussichtsreichen Laserkandidaten, wie schon 1960 von Houtermans /2/ vorgeschlagen wurde: gelingt die Erzeugung eines Excimers in seinem angeregten Zustand, erreicht man automatisch Besetzungsinversion, da das untere Laserniveau durch Dissoziation in sehr kurzer Zeit (typ. 10^{-13}s) entleert wird. Ein "ground-state-bottleneck", das oft bei Lasern mit elektronischen Übergängen die Ausbeute begrenzt, tritt also bei Excimer-Lasern nicht auf. Zudem ist der Laserübergang ein Übergang zwischen elektronischen Zuständen mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit, sodaß eine große Quantenausbeute zu erwarten ist.

Diese beiden Eigenschaften führen zur Einsatzmöglichkeit von Excimer-Lasern als Hochleistungslaser. Da die Fluoreszenzemission eines Excimers in einem kontinuierlichen Band erfolgt, sollte ein Excimerlaser sich daher über dieses Band abstimmen lassen.

Als Excimere bieten sich vor allem Atome an, die in ihrem Grundzustand eine $^1S_0$-Konfiguration haben. Solche Atome sind aufgrund ihrer abgeschlossenen Elektronenschale im chemischen Sinne inaktiv.

Daher fanden homonukleare Edelgasexcimere, deren Emissionskontinua im VUV bereits lange Zeit bekannt waren, besonderes Interesse. Koehler et al. /3/ wiesen dann auch 1972 erstmals Lasertätigkeit eines Excimers am Beispiel von Xe_2 nach. Kurz darauf demonstrierten Bradley et al. /4/ am gleichen System die Abstimmbarkeit. Dabei wurde eine Abstimmung von 7 nm bei einer Linienbreite von 0.13 nm erreicht.

Als entscheidend für die Lasertätigkeit von Edelgasexcimeren erwies sich die Kinetik des Systems, d.h. alle Prozesse die nach der primären Anregung zur Besetzung des strahlenden Zustands führen. Nach Elektronenstoßanregung führt eine Vielzahl nicht strahlender Prozesse, die zum Teil noch nicht im Detail bekannt sind, nahezu zwangsweise zur Besetzung des Excimerzustands, da direkte Übergänge in den Grundzustand nicht möglich sind /5/.

Auch heteronukleare Excimere, wie z.B. Edelgasoxide und -halogenide, konnten durch Pumpen mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl zu Lasertätigkeit angeregt werden. Edelgas-

halogenide erwiesen sich dabei als geeignet zum Bau gepulster Hochleistungslaser. So konnte mittels gepulster Elektronenstrahlanregung mit KrF eine Ausgangsleistung von $1.9 \cdot 10^9$ W bei einer Dauer von 50 ns erreicht werden /6/. Edelgashalogenidlaser, welche mittels Gasentladung direkt gepumpt werden, haben inzwischen auch kommerzielle Anwendung gefunden. Eine Übersicht über die Vielzahl der Excimere, die erfolgreich zu Lasertätigkeit angeregt werden konnten, geben die Artikel von Shaw /7/ und Hutchinson /8/.

Obwohl auch Gruppe II-Metallatome im Grundzustand eine $^1S_0$-Konfiguration besitzen, konnte bisher mit solchen Metalldampfexcimeren noch keine Lasertätigkeit erreicht werden. Diese Systeme sind jedoch besonders interessant :

1)Sie besitzen tiefliegende Zustände, so daß die zugehörigen Moleküle Emissionskontinua im Sichtbaren bzw. nahen UV erwarten lassen.

2)Die im Vergleich zur Ionisationsenergie kleinen Anregungsenergien der niedrigsten angeregten Zustände der Metallatome bieten die Möglichkeit, durch Gasentladung wirkungsvoll gepumpte Hochleistungslaser zu entwickeln.

3)Viele der angeregten Molekulzustande zeigen eine nur schwache Bindung (Bindungsenergien <10 kT). Daraus folgt zwar ein geringer Verstärkungskoeffizient pro angeregtem Atom, der zur Erzielung von Verstärkung hohe Teilchendichten und effizientes selektives Pumpen notwendig macht; jedoch ergibt sich die Möglichkeit, diese Systeme als Verstarkermedien zu verwenden, da Energie in den Excimerzuständen gespeichert werden kann, die erst durch den zu verstärkenden Laserpuls abgerufen wird, ohne daß sie schon vorher durch parasitäres Oszillieren verloren geht.

4)Kleine Bindungsenergien ermöglichen die Erzeugung kurzer Laserpulse. Entscheidend hierfür ist die homogene Verbreiterung, bzw. der Anteil von Molekülzuständen, die gleichzeitig bei einer gegebenen Wellenlänge zu stimulierter Emission veranlaßt werden können. Bei Excimeren mit repulsivem Grundzustand strahlt jeder gebundene angeregte Zustand ein Kontinuum aus, das sich über

einen großen Teil des Gesamtbandes erstreckt. So kann jeder angeregte Zustand mit einer Vielzahl von Wellenlängen in Wechselwirkung treten und daher eine einzelne Wellenlänge die Mehrzahl der gebundenen Zustände zu stimulierter Emission veranlassen. Nur wenige relaxierende Stöße sind notwendig, um die Gesamtbesetzung abzurufen. Bei schwach gebundenen Molekülen erfolgt dies in sehr kurzen Zeiten (typ. 10^{-10}s bei Puffergasdichten $N_M=10^{20}cm^{-3}$).

Insgesamt sollten also Gruppe II-Metalldampfexcimere, insbesondere aufgrund kleiner Bindungsenergien, die Erzeugung bzw. Verstärkung kurzer Laserpulse mit hoher Leistungsdichte ermöglichen.

Die Realisierung solcher Metalldampfexcimerlaser wird jedoch durch technische Schwierigkeiten behindert: hohe Temperaturen sind für die Erzeugung der erforderlichen Metalldampfdichten notwendig. Dadurch kommt es häufig zu Reaktionen mit Fenster- und Dichtungsmaterialien. Hohe Puffergasdichten können zu örtlichen Variationen des Brechungsindex und damit zu Verlusten führen, die bei gleichzeitig kleinem Verstärkungskoeffizienten Lasertätigkeit verhindern.

Aus diesen Gründen fanden intensive Untersuchungen zuerst am homonuklearen Hg_2 statt (vgl. hierzu /9/), da Hg von allen Gruppe II-Metallen den höchsten Dampfdruck besitzt und somit die erforderlichen Teilchendichten bei moderaten Temperaturen erreicht werden können; zudem besitzt Hg günstige Gasentladungseigenschaften. Untersucht wurden die zu den $Hg(6^3P)$-Niveaus gehörigen Hg_2-Zustände. Trotz in Fluoreszenz ausgeprägter Emissionskontinua bei 335 nm (Hg_2) und 480 nm (Hg_3) konnte keine Verstärkung erzielt werden, wobei die Existenz metastabiler Molekulniveaus als Ursache angesehen werden muß. Da einige dieser Niveaus energetisch tiefer liegen als der strahlende Zustand, wirken sie als ein Reservoir, in das viele Hg_2-Moleküle relaxieren. Außerdem absorbiert Hg_2 in diesen metastabilen Zuständen das Licht des strahlenden Übergangs und geht dabei in höhere Zustände über.

Diese Absorption durch besetzte, angeregte Zustände ("upper-state-absorption") erweist sich bei allen Excimeren mit kleinem Verstärkungskoeffizienten als kritischer Verlustmechanismus. Insbesondere die Anregung durch Gasentladungen und Elektronenstrahl erzeugt Besetzung in vielen hochangeregten Zuständen, so daß Nettoverstärkung oftmals nicht erzielt werden kann.

Bei heteronuklearen Molekülen entfällt aufgrund der Unterscheidbarkeit der Kerne die Aufteilung der Zustände in solche gerader und ungerader Symmetrie. Dadurch wird die Zahl der metastabilen Niveaus vermindert.

Die Excimeremission von Cd(5 ^{3}P)-Hg wurde von McGeoch et al. /10/ untersucht. Eine Nettoverstärkung konnte jedoch auch bei diesem Molekul nicht zwingend nachgewiesen werden. Auch hier wird Lasertätigkeit durch 'upper-state-absorption' verhindert /11/, woran auch die Bildung von Cd_2 beteiligt sein kann /12/.

Metastabile Zustände, die in die gleiche Dissoziationsgrenze wie der strahlende Zustand münden, existieren nicht bei heteronuklearen Excimeren, die von Elementen der Gruppe III und Hg gebildet werden; bei diesen Molekülen besitzt der erste elektronisch angeregte Zustand eine einzige Potentialkurve. Als aussichtsreicher Laserkandidat galt insbesondere der Tl-Hg-Excimer /13/, doch zeigten eingehende Untersuchungen von Pfaff /14/, daß auch hier Verstärkung verhindert wird, da Reabsorption durch den angeregten und die zweite Feinstrukturkomponente des Grundzustands Verluste bewirkt.

Als mögliche Laserkandidaten bieten sich Excimere des Typs Gruppe II-Metallatom - Edelgas an. Mit Edelgasen sind relativ hohe Puffergasdichten erreichbar, und damit auch große Bildungsraten für Excimermoleküle durch 3er-Stöße. Zudem ist Absorption der erzeugten Strahlung durch die Edelgase auf Grund hoher Anregungsenergien nicht zu erwarten.

Für die Hauptgruppenmetalle (Ca,Sr,Ba) bewirkt die Existenz tiefliegender metastabiler ^{1}D bzw ^{3}D-Zustände mit stark repulsiven Potentialen einen voraussichtlich wirkungsvollen Verlustmechanismus, da eine schnelle Prädissoziation die

effiziente Besetzung strahlender Excimerzustände verhindert. Aussichtsreicher erscheinen daher die Nebengruppenmetalle (Zn, Cd, Hg), wobei sowohl die den n^3P als auch die den n^1P-Resonanzzuständen zugeordneten Excimermoleküle von Interesse sind.

Gegenstand experimenteller Untersuchungen war bisher insbesondere der Hg-Xe-Excimer, dessen Emissionskontinua bei 220 nm ($^1P_1$) und 270 nm ($^3P_1$) zu finden sind /15/. Durch die Bestimmung von Potentialkurven aus der 270nm Fluoreszenz schätzten Lam et al. /16/ einen Koeffizienten für stimulierte Emission $G_v = 0.2\ m^{-1}$ ab ($N_{Hg}^* = 10^{15} cm^{-3}$, $N_{Xe} = 10^{20} cm^{-3}$). Ein wesentlicher Verlustmechanismus kann jedoch die Bildung angeregter homonuklearer Hg_2-Excimere sein, die eine Absorption der erzeugten Strahlung bewirken können. Wegen der geringen Übergangswahrscheinlichkeit der $^3P \rightarrow {}^1S$-Übergänge erschwert aber das Auftreten jeglicher 'upper-state-absorption' die Erzielung von Nettoverstärkung.

Demgegenüber sind Resonanzübergänge $^1P \rightarrow {}^1S$ wegen ihrer hohen Übergangswahrscheinlichkeit viel weniger empfindlich gegen 'upper-state-absorption'. Für das 220nm-Band von Hg-Xe schätzte Gallagher /17/ unter gleichen Bedingungen wie oben $G_v = 1\ m^{-1}$ ab. Für das Erzielen von Verstärkung ist jedoch schnelles, effizientes Pumpen notwendig, da trotz Strahlungseinfangs auf der atomaren Linie die Gesamtbesetzung im angeregten Zustand mit Raten von typ. $10^7 - 10^8\ s^{-1}$ durch Emission abgebaut wird. Zudem besteht die Gefahr, daß auf Grund der starken Singlett-Triplett-Mischung der Gruppe II-Schwermetalle eine Prädissoziation oder ein Stoßtransfer nach ^3P stattfindet.

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich mit optisch angeregten Cd(^1P)-Edelgasexcimeren. Für die Wahl dieses Systems waren folgende Gründe ausschlaggebend:

1) Die Untersuchung des Resonanzübergangs Cd $5s5p\ ^1P_1 \rightarrow 5s^2\ ^1S_0$ ($\lambda = 229$ nm) erscheint aussichtsreicher als die des Interkombinationsübergangs Cd $5s5p\ ^3P_1 \rightarrow 5s^2\ ^1S_0$ ($\lambda = 326$ nm), da dieser auf Grund höherer Übergangswahrscheinlichkeit auch bei Auftreten von 'upper-state-absorption' die Erzielung von Nettoverstärkung wahrscheinlicher macht.

2)Optisches Pumpen ist der Anregung durch Gasentladung vorzuziehen, da durch die selektivere Anregung die primäre Besetzung metastabiler Zustände vermieden wird.

3)Die Verwendung von Cd anstelle des technisch einfacher handzuhabenden Hg liegt im Pumpmechanismus begründet: zur Besetzung des Cd-Resonanzzustandes kann mittels eines vorhandenen Lasersystems /18/ resonantes Zwei-Photonen-Pumpen auf dem Übergang Cd $5s^2\ ^1S_0$ -> 5s6s $^1S_0$ (λ_L = 375 nm) ausgenutzt werden. Der Resonanzzustand wird sodann durch verstärkte spontane Emission auf dem Infrarotübergang Cd 5s6s $^1S_0$ -> 5s5p $^1P_1$ (λ = 1040 nm) besetzt. Laserpulsdauern von ca. 6ns gewährleisten genügend kleine Pumpzeiten. Dieser Pumpmechanismus hat den Vorteil, daß anders als bei nahresonanter 1-Photonen-Absorption unter Beteiligung vorwiegend "starker" Stöße bei resonanter 2-Photonen-Absorption innerhalb der homogenen Linienbreite zum beträchtlichen Teil "schwache" Stoße mit viel kleineren Transferwahrscheinlichkeiten beteiligt sind.
Um durch einen analogen Pumpprozeß Hg-Edelgasexcimere anzuregen, wäre intensive, verstimmbare Laserstrahlung mit λ_L = 313 nm notwendig; entsprechende Farbstoffe sind jedoch zur Zeit technisch noch nicht ausgereift.

4)Cd besitzt nach Hg den höchsten Dampfdruck der Gruppe II-Schwermetalle.

5)Die Emissionskontinua werden im mittleren UV (230 - 250 nm) erwartet.

6)Obwohl mit Xe als Puffergas die stärkste Bindung zu erwarten ist, sind Untersuchungen mit anderen Edelgasen (hier He und Ar) ebenfalls interessant. Denn da die spektrale Lage der Bande abhängig von der Art des Fremdgases ist, können Verluste durch 'upper-state-absorption' durchaus unterschiedliche Auswirkungen zeigen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Potentialverläufe von Cd-Edelgasexcimeren experimentell zu bestimmen und Kenntnisse über die Kinetik dieser Systeme zu gewinnen, d.h. über die Gesamtheit aller Prozesse zwischen primärer optischer Anregung und der Excimeremission. Dabei stand im Hintergrund die Frage, ob Cd-Edelgasexcimere als Verstärkermedien im mittleren UV benutzt werden können.

Der molekulare Verstärkungskoeffizient wird durch die Wechselwirkungspotentiale (Kap.2) gegeben. Durch spektral aufgelöste Messung der zeitintegrierten Excimerfluoreszenz konnten mittels der quasistatischen Theorie der Linienverbreiterung die Potentialparameter bestimmt werden. Dies geschah unter Verwendung von Lennard-Jones-Potentialen bei Abschätzung der Grundzustandsparameter aus bekannten Daten. Mittels einer vereinfachten Theorie für schwach gebundene Excimere war daraus sodann die Abschätzung des Verstärkungskoeffizienten möglich.

Die Nettoverstärkung auf dem Excimerübergang ist von den Besetzungsdichten der Cd-Zustände abhängig, die ihrerseits von der Kinetik des Systems (Kap.3) bestimmt werden. Dazu gehört nicht nur der eigentliche Pumpprozeß, der zur Besetzung der Excimerzustände führt, sondern auch Konkurrenz- und Verlustprozesse, die eine Verteilung der Anregungsenergie in unterschiedliche Kanäle bewirken.

Der Pumpprozeß beinhaltet die Besetzung des Resonanzzustandes durch 2-Photonen-Absorption und nachfolgender stimulierter IR-Emission, sowie die Bildung von Excimer-Molekülen durch 3er-Stoß-Rekombination. An der Excimeremission können zudem neben Molekülen auch freie Stoßpaare beteiligt sein.

Konkurrenzprozesse, die parallel zum Anregungsmechanismus ablaufen und dadurch dessen Effizienz reduzieren können, sind z.B. parametrische Erzeugung und 3-Photonen-Ionisation. Durch Verlustprozesse werden der Resonanzzustand und die zugehörigen Molekülniveaus teilweise wieder entleert: die Absorption von Laserphotonen, die eine Besetzung hochliegender Zustände erzeugt, und Stöße führen zu einem Singlett-Triplett-Transfer von Anregungsenergie.

Die Raten dieser Prozesse sind abhängig von der Anregungsintensität und den Teilchendichten. Daher ist ihre Kenntnis notwendig, um zu einer optimalen Besetzung des Excimerzustands gelangen zu können.

Zur Bestimmung der Cd-^{1}P-Besetzung wird wie folgt verfahren. Es werden Emissionsmessungen aus den am Pumpprozeß beteiligten Zuständen (Cd $6s^1S \rightarrow 5p^1P$, λ = 1040 nm ; Cd $5p^1P \rightarrow 5s^1S$, λ= 229 nm) in Abhängigkeit von der Edelgasdichte durchgeführt. Diese Messungen werden mit Hilfe eines zeitabhängigen Ratengleichungssystems für die Besetzungsdichten dieser Zustände analysiert. Die dort eingehenden Querschnitte für die Verlustprozesse werden durch separate Messungen ermittelt. Der Photoionisationsquerschnitt für den 6s-Zustand wird durch direkte Ladungsmessung im Anregungsvolumen bestimmt, der Querschnitt für Singlett-Triplett-Transfer $^1P \rightarrow ^3P$ aus der Messung der Lebensdauer des Resonanzzustandes in Abhangigkeit von der Edelgasdichte. Der Vergleich der gemessenen 1040nm-Intensität als Funktion der Edelgasdichte mit den Modellrechnungen liefert dann die gewünschte 5^1P-Besetzungsdichte zusammen mit den Querschnitten für Zwei-Photonen-Absorption. Unabhangig davon wurde eine Direktmessung der 5^1P-Besetzungsdichte durchgeführt mittels Absorptionsmessung eines Probelasers auf dem Übergang Cd $5p^1P \rightarrow 7s^1S$.

2.Wechselwirkungspotentiale

Ob bei Excimer-Systemen mit Nettoverstärkung gerechnet werden kann, ist abhängig von den Wechselwirkungspotentialen sowohl des Excimerzustands als auch des Grundzustands (vgl. Fig.1). Der Verlauf des Excimerpotentials bestimmt den Anteil von Molekülen an der Gesamtbesetzungsdichte des angeregten Zustands. Die Eigenschaften des Grundzustands - repulsiv oder attraktiv - an der Stelle des Potentialminimums des angeregten Zustands sind, geeignete Pumpmechanismen vorausgesetzt, ausschlaggebend für das Erreichen von Besetzungsinversion. Durch das Differenzpotential wird die spektrale Lage des Emissionskontinuums festgelegt.

Theoretische Berechnungen der Eigenwerte und Eigenfunktionen eines atomaren Systems sind nur unter starken Vereinfachungen möglich, sobald mehrere Elektronen und mehr als ein Wechselwirkungszentrum berücksichtigt werden müssen. Bei der Berechnung von Alkalimetall-Edelgas-Systemen hat sich die Pseudopotential-Methode von Baylis /19/ als erfolgreich gezeigt. Die Anwendung auf Systeme mit zwei Valenzelektronen wurde erst kürzlich von Czuchaj und Sienkiewicz /20/ am Beispiel von Cd-Edelgas-Systemen durchgeführt. Dabei wird das Metallatom als Zwei-Elektronen-System betrachtet, in dem der Kern eine Restladung von +2 besitzt. Dies geschieht unter der Annahme, daß die inneren N-2 Elektronen die restliche Kernladung abschirmen. Das Edelgasatom wird hingegen durch eine kugelförmige, polarisierbare Ladungsverteilung beschrieben. Da keine experimentelle Daten über Cd-Edelgas-Potentiale vorlagen, war die Überprüfung der Anwendbarkeit der Pseudopotentialmethode auf Zweielektronen-Systeme bisher nicht möglich.

Experimentelle Kenntnisse über die Potentialverläufe im interessierenden Kernabstandsbereich (< 10 Å) können aus Absorptions- und Emissionsspektren gewonnen werden. Da für Excimersysteme aufgrund des repulsiven Grundzustands und der damit verbundenen kleinen Besetzungsdichte Absorptionsmessungen nur schwer möglich sind, empfiehlt sich die Auswertung von Messungen der Fluoreszenz im fernen Linienflügel der Metallatomlinien. Mit Hilfe der quasistatischen Theorie der Linienverbreiterung lassen sich daraus die Wechselwirkungspotentiale

bestimmen und sodann die Absorptions- bzw. Verstärkungskoeffizienten berechnen.

2.1.Ergebnisse der quasistatischen Theorie

Die Absorption von Licht in einem Medium wird traditionell durch den frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten k_ν beschrieben. k_ν läßt sich darstellen als

$$k_\nu = K_\nu - G_\nu \qquad (1)$$

wobei K_ν die reine Absorption beschreibt; G_ν ist der Koeffizient für stimulierte Emission. Notwendige Bedingung für das Erzielen von Nettoverstärkung bei der Frequenz ν ist demnach :

$$\frac{G_\nu}{K_\nu} > 1 \qquad (2)$$

Mit Hilfe der quasistatischen Theorie der Linienverbreiterung können explizite Ausdrucke für G_ν und k_ν angegeben werden. Die folgende Ableitung orientiert sich an den Arbeiten von Hedges et. al./21/ und Phelps /22/.

2.1.1. Voraussetzungen

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf experimentelle Bedingungen, bei denen die Metallatomdichte klein ist im Vergleich zur Fremdgasdichte. Zudem beschränkt sich die Diskussion auf zweiatomige Systeme mit schwacher Bindung (<10kT). Experimentelle Resultate an Hg-Edelgasmolekülen (/17/) legen nahe, daß diese Bedingung auch bei Cd-Edelgasexcimeren hinreichend gut erfüllt ist.

Eine hohe Fremdgasdichte hat zur Folge, daß eine Gleichgewichtsbesetzung der angeregten Schwingungs- und Rotationsniveaus vorausgesetzt werden kann, charakterisiert durch eine gaskinetische Temperatur T ; denn wegen der kleinen Bindungsenergie und damit kleinen energetischen Abständen der Schwingungszustände ergibt sich eine hohe Relaxationswahrscheinlichkeit, sodaß wenige Stöße zur Einstellung einer Gleichgewichtsbesetzung ausreichen. Charakteristische Relaxationszeiten durch Stöße sind bei Fremdgasdichten von $10^{19} cm^{-3}$ etwa $10^{-9} - 10^{-10}$ s /23/ . Im Vergleich dazu findet

Relaxation durch Strahlungsübergänge in Zeiten von 10^{-8}s statt, wobei insbesondere die Verlängerung der Lebensdauer durch Reabsorption der Resonanzstrahlung zu berücksichtigen ist. Dies hat zur Folge, daß auch die Besetzung der Molekülzustände im Gleichgewicht mit der Besetzung des zugehörigen atomaren Zustands ist. Aufgrund der schwachen Bindung gilt i.a. : $N_{(AM)}^* << N_A^*$, sodaß eine Beschreibung durch atomare Besetzungsdichten sinnvoll erscheint. Dadurch sind nicht nur gebunden-freie Übergänge, sondern auch frei-freie Übergänge in die Behandlung einbezogen.

Die quasistatische Theorie der Linienverbreiterung liefert den Zusammenhang zwischen intermolekularen Kräften und gemessenem Linienprofil; Gültigkeitsbereich ist dabei der Linienflügel mit Resonanzabweichungen $\Delta\omega >> \omega_g$, wobei ω_g die reziproke Stoßdauer bezeichnet /24/. Dieser Grenzfrequenz entspricht für Cd-Edelgassysteme eine Wellenlängendifferenz von 2 Å. Die Störteilchen werden als ortsfest angenommen; das aktive Atom befindet sich in den zeitlich konstanten Störfeldern der Nachbaratome. Die Verbreiterung der Spektrallinie läßt sich sodann mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung dieser Störfelder identifizieren. Bei Fremdgasdichten $<10^{20}cm^{-3}$ ist zudem die Einteilchennäherung gut erfüllt /25/, d.h. die Annahme nur eines Teilchens in der Umgebung des aktiven Atoms.

2.1.2.Absorption und stimulierte Emission

Grundlage der quasistatischen Theorie ist das Franck-Condon-Prinzip. Es besagt, daß während eines elektronischen Übergangs der Kernabstand R und die kinetische Energie unverändert bleiben. Somit gilt für die Photonenenergie bei einem Übergang mit Kernabstand R :

$$h\cdot\nu = V_i^*(R) - V_j(R) \qquad (3)$$

Dabei ist $V_i^*(R)$ die elektronische Energie des i-ten adiabatischen Zustands, der in A^* + M dissoziiert, $V_j(R)$ entsprechend in A + M.

Für den Absorptionskoeffizienten gilt /26/ :

$$k_\nu d\nu = \frac{h \cdot \nu}{c} \sum_{ij} \left(B_{ji} \cdot dN_\nu^j - B_{ij} \cdot dN_\nu^i \right) \qquad (4)$$

Dabei sind B_{ji} und B_{ij} die Einsteinkoeffizienten für Absorption und stimulierte Emission, dN_ν^j und dN_ν^i der Bruchteil der Besetzungsdichte, der Photonen der Energie $h\nu$ absorbieren bzw. emittieren kann. Unter Verwendung der Beziehungen zwischen Übergangsrate $A_{ij}(R)$ und den Einsteinkoeffizienten

$$A_{ij}(R) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot h\nu \cdot B_{ij}$$

$$g_j \cdot B_{ji} = g_i \cdot B_{ij} \qquad (5)$$

erhält man :

$$k_\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \sum_{ij} A_{ij}(R) \cdot \left(\frac{g_i}{g_j} \frac{dN_\nu^j}{d\nu} - \frac{dN_\nu^i}{d\nu} \right) \qquad (6)$$

Durch Vergleich mit (1) folgt für die Koeffizienten für reine Absorption K_ν und stimulierte Emission G_ν :

$$K_\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \sum_{ij} A_{ij}(R) \cdot \frac{g_i}{g_j} \cdot \frac{dN_\nu^j}{d\nu} \qquad (7)$$

und

$$G_\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \sum_{ij} A_{ij}(R) \cdot \frac{dN_\nu^i}{d\nu} \qquad (8)$$

Das Verhältnis dN_ν^i zur Gesamtbesetzungsdichte N_A^* angeregter Atome ist gegeben durch das Volumenelement $4\pi R^2 dR$, die Störteilchendichte N_M und einen Besetzungsfaktor P_i :

$$\frac{dN_\nu^i}{N_A^*} = 4\pi R^2 \cdot dR(\nu) \cdot N_M \cdot P_i(\nu) \qquad (9)$$

Der Besetzungsfaktor P_i beinhaltet das Verhältnis der statistischen Gewichte, das berücksichtigt, daß zu einem angeregten atomaren Zustand mehrere Molekulzustande gehören können, und den Boltzmann-Faktor, der die relative Besetzung der angeregten Molekülzustände als Funktion der potentiellen Energie beschreibt. Aus (9) folgt dann :

$$\frac{dN_\nu^i}{N_A^* \, d\nu} = \frac{4\pi R^2}{(d\nu/dR)_\nu} \cdot N_M \cdot \frac{g_i}{g_A^*} \cdot \exp(-(V_i^*(R) - V_i^*(\infty))/kT) \qquad (10)$$

Analog erhält man für den Grundzustand:

$$\frac{dN_\nu^j}{N_A \, d\nu} = \frac{4\pi R^2}{(d\nu/dR)_\nu} \cdot N_M \cdot \frac{g_j}{g_A} \cdot \exp(-(V_j(R) - V_j(\infty))/kT) \qquad (11)$$

Damit folgt für die interessierenden Koeffizienten K_ν und G_ν:

$$K_\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \sum_{ij} \frac{g_i}{g_A} \cdot A_{ij}(R) \cdot \frac{4\pi R^2}{(d\nu/dR)_\nu} \cdot N_A \cdot N_M \cdot \exp(-(V_j(R) - V_j(\infty))/kT) \qquad (12)$$

$$G_\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \sum_{ij} \frac{g_i}{g_A^*} \cdot A_{ij}(R) \cdot \frac{4\pi R^2}{(d\nu/dR)_\nu} \cdot N_A^* \cdot N_M \cdot \exp(-(V_i^*(R) - V_i^*(\infty))/kT) \qquad (13)$$

Damit lassen sich die Koeffizienten sowohl für Absorption als auch für stimulierte Emission bei Kenntnis der atomaren Besetzungsdichten allein mit Hilfe der interatomaren Wechselwirkungspotentiale $V_i^*(R)$ und $V_j(R)$ berechnen.

2.1.3. Bedingung für Nettoverstärkung

Berücksichtigt man jeweils nur einen Molekülzustand i bzw. j, so ergibt sich unter Verwendung von

$$h\nu_0 = V_i^*(\infty) - V_j(\infty) \qquad (14)$$

für das Verhältnis von stimulierter Emission zur Absorption bei der Frequenz ν :

$$\frac{G_\nu}{K_\nu} = \frac{N_A^*}{N_A} \cdot \frac{g_A}{g_A^*} \cdot \exp(-h(\nu - \nu_0)/kT) \qquad (15)$$

Beschreibt man die infolge des Pumpprozesses auftretende nichtthermische Besetzung des angeregten Zustands durch eine effektive Anregungstemperatur T_e

$$\frac{N_A^*}{N_A} = \frac{g_A^*}{g_A} \cdot \exp(-h \cdot \nu_0)/kT_e) \qquad (16)$$

erhält man nach (2) als Bedingung für Nettoverstärkung :

$$\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} > \frac{T}{T_e} \qquad (17)$$

Diese Bedingung zeigt, daß ein repulsiver Grundzustand für das Erzielen von Nettoverstärkung nicht zwingend notwendig ist; jedoch führt ein solcher zu großen Werten von $\nu_0 - \nu$ und fördert zudem die Erhaltung einer Boltzmannverteilung im Grundzustand, sodaß kein "ground-state bottleneck" entsteht (vgl. Fig.1).

2.1.4 Fluoreszenzprofile

Die Bestimmung von Wechselwirkungspotentialen aus Messungen der Fluoreszenz im weiten Linienflügel wird ausführlich in /21/ diskutiert. Darin wurde die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz bei konstanter Metallatomdichte ausgenutzt, um daraus mittels der quasistatischen Theorie der Linienverbreiterung die Potentiale zu bestimmen. Da bei den vorliegenden Untersuchungen aufgrund der Zellenkonstruktion (vgl.2.2) eine unabhängige Einstellung von Metallatomdichte und Temperatur nicht möglich war, wurde ein Verfahren modifiziert, das von Losen und Behmenburg /27/ zur Auswertung von Absorptionsmessungen entwickelt wurde. Dabei wird sowohl das Potential des angeregten Zustands als auch das Differenzpotential durch einen zweiparametrigen Ansatz (Lennard-Jones-Potential) beschrieben. Sind zwei der Potentialparameter durch andere Messungen bekannt oder können diese abgeschätzt werden, lassen sich die beiden restlichen durch Anpassung eines aufgrund der quasistatischen Theorie berechneten Intensitätsprofils an das gemessene bestimmen.

Die Fluoreszenzintensität im Linienflügel erhält man aus (10), indem man mit der Photonenenergie $h\nu$ und der Übergangswahrscheinlichkeit $A_{ij}(R)$ multipliziert. Da bei schwach gebundenen Molekülen die relativ kleinen Wechselwirkungsenergien nur eine kleine Störung der Wellenfunktion verursachen, kann man für dipol-erlaubte Excimer-Molekül-Übergange in guter Naherung $A_{ij}(R) = A_0$, d.i. die Übergangsrate des ungestörten Atoms, setzen (vgl.hierzu /17/). Es folgt :

$$I(\nu) = h\nu\, A_0 \cdot \frac{4\pi R^2}{(d\nu/dR)_\nu}\, N_A^* \cdot N_M \cdot \frac{g_i}{g^*} \cdot \exp(-(V_i^*(R) - V_i^*(\infty))/kT) \quad (18)$$

Dabei ist R=R(ν) i.a. mehrdeutig. Setzt man für das Differenzpotential

$$V(R) = V_i^*(R) - V_j(R) - h\cdot\nu_0 \quad (19)$$

ein Lennard-Jones-Potential an :

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6} + \frac{C_{12}}{R^{12}} \quad (20)$$

so ist R(ν) für $C_6>0$ und $C_{12}<0$ eindeutig, für $C_6>0$ und $C_{12}>0$ zweideutig. V(R) kann in anderer Form geschrieben werden als :

$$V(R) = 4\varepsilon\,(-(\sigma/R)^6 \pm (\sigma/R)^{12}) \quad (21)$$

(+ für $C_{12}/C_6>0$, - für $C_{12}/C_6<0$), wobei ε die Potentialtiefe, σ den Nulldurchgang des Potentials bezeichnet. Auch für den angeregten Zustand wird ein Lennard-Jones-Potential angesetzt:

$$\begin{aligned} V^e(R) &= V_i^*(R) - V_i^*(\infty) \\ &= -\frac{C_6^e}{R^6} + \frac{C_{12}^e}{R^{12}} \\ &= 4\,\varepsilon^e\,(-(\sigma^e/R)^6 + (\sigma^e/R)^{12}) \end{aligned} \quad (22)$$

Führt man folgende Abkürzungen ein

$$y = h\cdot\Delta\nu/\varepsilon \quad ; \quad \Delta\nu = \nu - \nu_0$$

$$L = \sigma^e/\sigma \quad ; \quad C = \varepsilon^e/kT$$

so ergibt sich für den Photonenfluß $\phi(\nu) = I(\nu)/h\nu$ im roten Flügel der Resonanzlinie ($y < 0$):

1) $C_6>0$, $C_{12}>0$: (23a)

$$\phi(y,L,C) = \text{const.}\cdot y^{-2}\cdot(|1 - f(y)|\cdot|f_1(y)|^{0.5}\cdot\exp(-C\cdot v_1(L,y)) + |1 + f(y)|\cdot|f_2(y)|^{0.5}\cdot\exp(-C\cdot v_2(L,y)))$$

mit $f = (1+y/2)/(1+y)^{0.5}$

$f_1 = 1 + (1+y)^{0.5}$; $f_2 = 1 - (1+y)^{0.5}$

$v_k(L,y) = - 2 \cdot L^6 \cdot f_k(y) + L^{12} \cdot f_k^2(y)$; $k=1,2$

2) $C_6>0, C_{12}<0$: (23b)

$$\Phi(y,L,C) = \text{const.} \cdot y^{-2} \cdot (|1 + f'(y)| \cdot |f_1'(y)|^{0.5} \cdot \exp(- C \cdot v_1'(L,y)))$$

mit $f' = (1-y/2)/(1-y)^{0.5}$; $f_1' = - 1 + (1-y)^{0.5}$

$v_1'(L,y) = - 2 \cdot L^6 \cdot f_1'(y) + L^{12} \cdot f_1'^2(y)$

Somit kann das Spektrum $\Phi(y,L,C)$ allein mit den Parametern L und C beschrieben werden. Durch geeignete Wahl dieser Parameter kann das gemessene Profil angenahert werden. Aus den optimalen Werten von L und C sind sodann - bekannte Grundzustandsdaten vorausgesetzt - die Potentialparameter des Excimerzustands bestimmbar.

2.2.Experimentelle Bestimmung der Cd-5^1P-Edelgas-Potentiale

Ziel der Untersuchung ist die Bestimmung der adiabatischen Potentiale von Cadmium im Grundzustand $5s^2\ ^1S_0$ und im ersten angeregten Singlettzustand $5s5p\ ^1P_1$ bei Wechselwirkung mit Edelgasatomen (He, Ar, Xe). Für Gruppe II-Schwermetallatome, insbesondere bei schweren Stoßpartnern trifft der Hundsche Kopplungsfall c zu /28/. Der atomare Zustand $^1P_1$ spaltet bei Wechselwirkung mit Edelgasatomen in die Molekulzustande $^1\Pi$ und $^1O^+$ auf. Dabei ist der O^+-Zustand i.a. repulsiv bzw. nur schwach bei großen Kernabständen gebunden (vgl.Fig.2). Daher beschränkt sich die Untersuchung auf den $^1\Pi$-Zustand, da nur dieser für Excimerbildung in Frage kommt. Dieses Potential kann aus dem Fluoreszenzverlauf im roten Flügel der Cadmium-Resonanzlinie $5s5p\ ^1P_1 \rightarrow 5s^2\ ^1S_0$ (λ = 229 nm) bestimmt werden. Aufgrund der Repulsivität des $^1O^+$-Zustandes ist dessen Beitrag zum weiten roten Linienflügel vernachlässigbar.

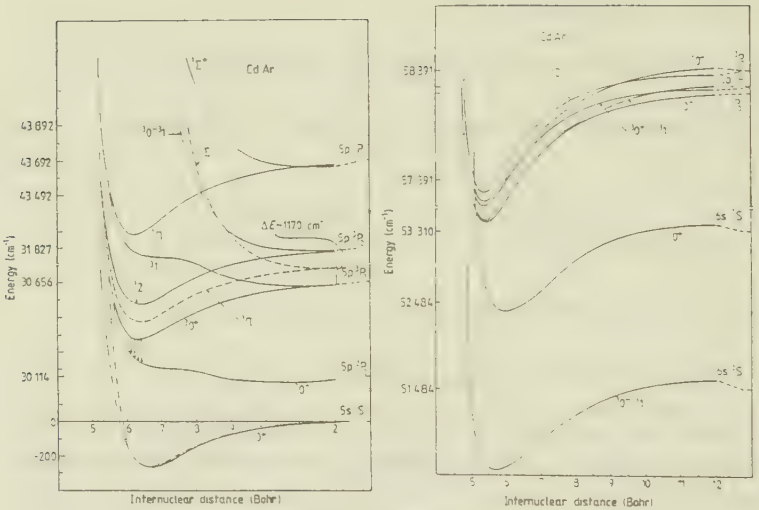

Fig. 2 :
Theoretische, nach der Pseudopotentialmethode berechnete Potentialkurven für Cd-Ar (aus /20/)
Anders als im Text sind hier die zu Cd 5p $^1P_1$ gehörigen Potentiale mit $^1\Sigma^+$ statt $^1O^+$ und $^1\Pi$ statt $^1 1$ bezeichnet.

Die Anregung der Resonanzfluoreszenz erfolgt indirekt mittels resonanter 2-Photonenabsorption auf dem Übergang $5s^2\ ^1S_0$ -> $5s6s\ ^1S_0$ mit nachfolgender stimulierter Emission auf dem IR-Übergang $5s6s\ ^1S_0$ -> $5s5p\ ^1P_1$ (λ = 1040 nm). Detaillierte Informationen zum Pumpprozeß sind in Kap.3 zu finden.

2.2.1. Apparativer Aufbau

Im Experiment (vgl. Fig.3) wurde ein im Pulsbetrieb arbeitendes Excimerlaser-gepumptes Farbstofflaser-Oszillator-Nachverstärker-System /G1/,/G2/ als Primärlichtquelle benutzt. Die Laserstrahlung wurde, abgestimmt auf die 2-Photonenresonanz (λ_L = 375 nm), in eine Cadmiumzelle /G3/ fokussiert. Die Messung der erzeugten Fluoreszenz erfolgte unter 90° zur Anregung nach spektraler Zerlegung mit einem 1m-Czerny-Turner-Spektrometer /G4/ mit einem Fotomultiplier /G5/. Die Abstimmung auf die 2-Photonen-

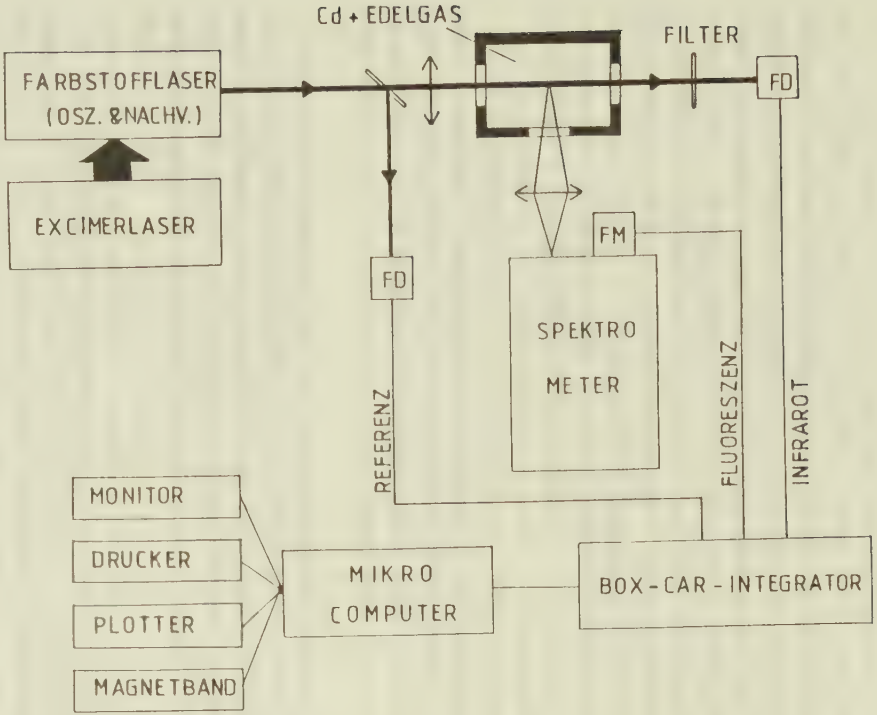

Fig. 3 :
Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung von Cadmium-Edelgasspektren (FD : Fotodiode , FM : Fotomultiplier)

resonanz konnte durch Messung der kohärenten IR-Komponente in Vorwärtsrichtung mittels Farbglasfilter /G6/ und Fotodiode /G7/ kontrolliert werden. Die Detektorsignale wurden mittels eines Box-Car-Integrators /G8/ weiterverarbeitet und von einem Mikroprozessorsystem /G9/ digitalisiert und gespeichert.

Laser

Pumplichtquelle für den Farbstofflaser war ein Xe-Cl-Excimerlaser, der bei einer Repetitionsrate von 5 Hz Pulsenergien von 90 mJ bei einer Dauer von 15 ns bei λ= 308 nm erzeugte. Der Farbstofflaser wurde mit dem Farbstoff BiBuQ gelöst in Cyclohexan (Konzentrationen : Oszillator 0.4 g/l , Nachverstärker 0.08 g/l) bei λ= 375 nm betrieben. Bei Pulsdauern von 6 ns und Bandbreiten <0.2 Å konnten Pulsenergien von max. 3 mJ erzielt werden (kalorimetrisch gemessen /G10/). Dabei wurde die Justierung optimiert in Hinsicht auf spektrale Zusammensetzung (Vermeidung von Nebenmaxima) und Strahlqualität (möglichst unstrukturierter, kreisförmiger Spot). Die Bandbreite wurde mittels Spektrometer - betrieben in 3.Ordnung - bestimmt. Die gemessene Laserbandbreite (0.15 - 0.2 Å) ist aufgrund des Apparateprofils des Spektrometers ($\Delta\lambda$= 0.08 Å) eine obere Grenze für den tatsächlichen Wert.

Der Laser wurde schwach in den Cd-Dampf fokussiert (f = 50 cm). Bei einem Radius in der Strahltaille w_0=0.2 mm (vgl. /18/) ergaben sich somit mittlere Anregungsintensitäten von max. $4 \cdot 10^8$ W/cm^2. Die Abstimmung auf die 2-Photonenresonanz erfolgte grob durch Maximierung der in Vorwärtsrichtung erzeugten IR-Komponente; die Feinjustierung erfolgte sodann durch Maximierung der Resonanzfluoreszenz. Zur Kontrolle der Konstanz der Anregungsbedingungen wurde während der Messung sowohl die Anregungsintensität mittels einer Referenzdiode /G11/ als auch die IR-Intensität fortlaufend registriert.

Cd-Zelle

Zur Erzeugung von Cd-Dampf mit Teilchendichten von 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} sind Temperaturen bis zu 450 °C notwendig. In Vorversuchen zeigte sich, daß Quarzglas bei diesen Temperaturen

durch Cd derart modifiziert wird, daß seine Transparenz im UV drastisch abnimmt. Daher wurde eine beheizbare Edelstahlzelle mit gekühlten Fenstern konstruiert. Durch ein ständig angeschlossenes Vakuum-Gasverteilersystem ist dabei ein einfacher Wechsel von Fremdgasdruck und -art möglich.

Die Cd-Zelle (vgl. Fig.4) besteht aus einem senkrechtstehenden Edelstahlzylinder, an dessen Boden sich der Cd-Vorrat befindet. In 4cm Höhe befinden sich drei gekühlte Seitenarme mit abnehmbaren Fenstern, die die Anregung und Beobachtung in Vorwärtsrichtung und unter 90^{o} ermöglichen. Als Fenstermaterialien wurde Quarzglas Suprasil und Magnesiumfluorid verwendet; die Dichtung erfolgte mit Vitonringen. Bei Tests zeigte sich, daß bei längerem Betrieb der Zelle Cd-Dampf auf den Fenstern kondensierte. Durch den Einbau von Edelstahlblenden sowie einer zusätzlichen Beheizung /G12/ der Fenster (80 ^{o}C) konnte dieser Effekt verhindert werden.

Um das Eindringen von Cd-Dampf in das Vakuum-Gasverteilersystem zu verhindern, ist am oberen Ende des Hauptrohres ebenfalls eine Wasserkühlung angebracht. Diese erlaubt zudem die Verwendung eines Plexiglasdeckels durch den eine visuelle Beobachtung des Anregungsvolumens möglich ist.

Das Hauptrohr wird durch ein wendelförmig angebrachtes Mantelheizelement /G13/ beheizt; zur zeitlichen Stabilisierung der Temperatur diente ein Thermostat /G14/. Die Außenwand der Zelle, das Hauptrohr und die Seitenarme bis zur Wasserkühlung, wurden gegenüber der Umgebung mit Oxidkeramikwolle /G15/ isoliert.

Die Temperaturmessung erfolgte mit zwei NiCr-Ni-Thermoelementen, die mittels Keramikkitt /G16/ an die Außenwand der Zelle kontaktiert wurden. Zur Cd-Teilchendichtebestimmung aus der Dampfdruckkurve /29/ wurde die Temperatur des Cd-Vorrats am Boden der Zelle gemessen; zur Bestimmung der Temperatur des Anregungsvolumens diente ein Meßpunkt in Höhe der Seitenarme in deutlichem Abstand von der Heizwendel.

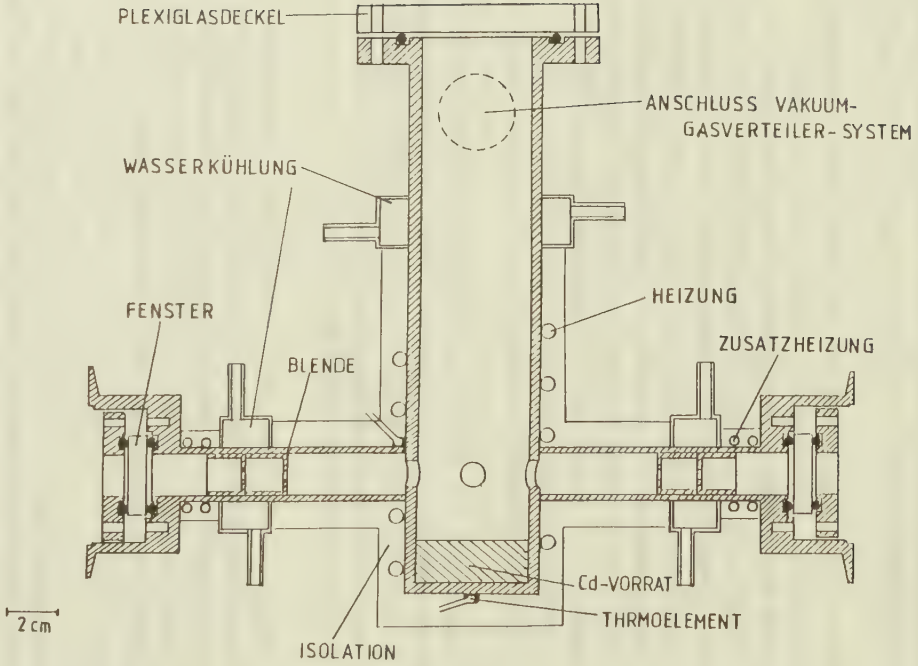

Fig. 4 :

Längsschnitt der Edelstahlzelle zur Erzeugung von Cd-Edelgasgemischen mit hohen Teilchendichten (max. $N_{Cd} = 1 \cdot 10^{17} cm^{-3}$, $N_M = 5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$)

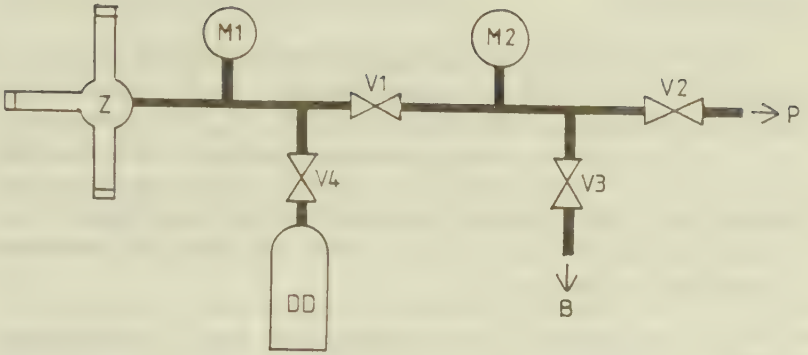

Fig. 5 :
Schema des Vakuum-Gasverteilersystems
Z : Cd-Zelle
M1,M2 : Vakuummeter /G18/,/G20/
V1,V2,V3 : Absperrventile
V4 : Dosierventil
DD : Edelgasdruckdose /G21/
P : Anschluß an Vakuumpumpe /G17/
B : Stickstoffanschluß zur Belüftung des Systems

Die Evakuierung und Füllung der Zelle mit Edelgas erfolgte mit einem integrierten System aus Vakuumpumpe /G17/ und Gasvorrat (Fig.5). Dabei konnte ein Vakuum von $<10^{-4}$ Torr erzeugt werden; der maximal erreichbare Edelgasdruck betrug ca. 5 bar. Zur Messung des Edelgasdrucks diente ein Rohrfedermanometer /G18/ mit einer Genauigkeit von 2.5 Torr.

Die Einstellungszeiten eines stationären Cd-Edelgasgemischs wurden vorab durch ein Transmissionsexperiment mit einer Cd-Spektrallampe /G19/ bestimmt. Dabei wurde die Stationarität des Gemisches mit der Einstellung konstanter Transmission bei der Cd-Interkombinationslinie λ=326 nm identifiziert. Es zeigte sich, daß etwa 20 min nach Erreichen der Betriebstemperatur der Zelle eine zeitlich konstante Durchmischung von Cd-Dampf und Edelgas vorlag.

Nachweissystem

Die im Anregungsvolumen entstehende Fluoreszenz wurde im Verhältnis 1:1 auf den Eintrittsspalt des Spektrometers abgebildet; zudem wurde das Spektrometer so angeordnet, daß durch die Kollinearität von Anregungsvolumen und Spalt eine maximale Ausleuchtung bei Spaltbreiten von ca. 0.4 mm gewährleistet war. Entsprechend der linearen Dispersion des Spektrometers von 11 Å/mm erfolgte die Messung des Fluoreszenzspektrums punktweise in Abständen von max. 4 Å.

Die Transmission von Austrittsfenster und abbildender Linse wurde im Bereich von 220 - 270 nm gemessen. Sie beträgt (86.8±0.7) % . Der zum Nachweis benutzte Multiplier besitzt im Bereich von 220-300 nm laut Herstellerangaben eine konstante Quanteneffizienz (Abweichungen <2%), sodaß das registrierte Spektrum direkt proportional zum spektralen Verlauf des Photonenflusses ist. Die Detektorpulse wurden mit einem Box-Car-Integrator weiterverarbeitet, wobei dessen Ausgangssignal proportional zur registrierten Ladungsmenge ist; die Linearität des Systems aus Multiplier und Integrator wurde bis zu Anzeigen von 5nC überprüft; maximale Meßsignale betrugen ca. 2nC.

Mittels eines Mikrocomputers wurden die Meßdaten sodann digitalisiert und Mittelwerte über eine programmierbare Pulszahl (i.a. 20 Pulse) gebildet. Die Ausgabe konnte über Drucker, Plotter und Bildschirmgrafik erfolgen, außerdem war eine Weiterverarbeitung mit DV-Anlagen durch Abspeicherung auf Magnetband möglich. Die Aufnahme der Meßreihen wurde weitgehend automatisiert, indem die Laser- bzw. die Spektrometerwellenlänge vom Mikrocomputer über Schrittmotorsteuerung in variablen Schrittweiten variiert wurde. Eine Übersicht über charakteristische Daten des Mikroprozessorsystems wird in Anh.B gegeben.

2.2.2. Aufnahme der Fluoreszenzprofile

Zur Bestimmung der Potentialkurven wurden punktweise die Fluoreszenzspektren von Cd-Edelgasgemischen im roten Flügel der Cd-Resonanzlinie (λ = 229 nm) aufgenommen. Als Edelgase fanden dabei He, Ar und Xe Anwendung.

Durch Vorversuche wurden die günstigsten Versuchsbedingungen ermittelt :

1) Es wurde jeweils der Wellenlängenbereich von 226 - 270 nm registriert, sodaß zur Wellenlängenkalibrierung die Position der Resonanzlinie (229 nm) und mehrere im Wellenlängenbereich λ>260nm auftretende Fluoreszenzlinien (vgl. hierzu auch Kap.3.4.3) ausgenutzt werden können. Die Resonanzlinie zeigt aufgrund von Reabsorption der Fluoreszenz Selbstumkehr. Die Resonanzwellenlänge wurde daher mit dem Minimum der selbstumgekehrten Linie identifiziert.

2) Der Cd-Vorrat wurde auf eine Temperatur von 420 ^{o}C aufgeheizt entsprechend N_{Cd}= $4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}. Dieser Wert erscheint optimal, da einerseits das Fluoreszenzsignal genügend groß war, andererseits eine Erhöhung der Cd-Teilchendichte die Bildung von Cd_2 begünstigen würde.

3) Die zur Messung benutzten Edelgasdichten wurden unter Berücksichtigung des fremdgasdruckabhängigen Streulichtuntergrundes gewählt : während des Aufheizens der Zelle erhöht sich das Streulichtsignal bei der Laserwellenlänge um etwa 4 Größenordnungen; dies führt zu einer drastischen Erhöhung des Untergrundes im interessierenden Wellenlängenbereich. Dieser Effekt kann nicht allein auf Rayleigh-Streuung an Cd zurückgefuhrt werden, da eine Abschätzung ergab, daß dadurch nur eine Erhohung um maximal 2 Größenordnungen zu erwarten ist. Zudem zeigte sich eine Abhängigkeit von Fremdgasart und -druck; während mit He der Streulichtuntergrund bis zu Drücken von 750 Torr vernachlässigbar klein war, erreichte er mit Ar bei p_{Ar}= 180 Torr und mit Xe bei p_{Xe}= 50 Torr bereits die gleiche Größenordnung wie das Meßsignal. Daher liegt die Interpretation nahe, daß das Streulicht im wesentlichen erzeugt wird durch Streuung an Inhomogenitäten des

Cd-Edelgasgemischs, die aufgrund des Temperaturgradienten in der Zelle entstehen können.
Zur Bestimmung der Potentialverläufe wurden daher folgende Fremdgasdrücke verwendet : p_{He}= 315 Torr , p_{Ar}= 100 Torr , p_{Xe}= 100 Torr . Bei den Messungen mit Ar und Xe wurde eine Korrektur bezüglich des Streulichtuntergrundes vorgenommen. Dazu wurde das Streulichtsignal bei off-resonantem Laser registriert und vom Fluoreszenzsignal subtrahiert. Aufgrund des hohen Streulichtuntergrunds ist das Cd-Xe-Spektrum jedoch stark verrauscht (Signal-Rausch-Verhältnis ca.2:1).

Fig.6 zeigt die unter oben genannten Bedingungen aufgenommene Fluoreszenz im roten Flügel der Resonanzlinie. Dabei ist das Signal normiert worden auf die Intensität bei 230 nm. Es ist eine deutliche Abhängigkeit von der Art des Edelgases zu erkennen.

Während mit He nur eine Asymmetrie des Linienprofils zu sehen ist, ist mit Ar eine deutliche Anhebung des roten Flügels festzustellen. Xe erzeugt als einziges Fremdgas eine Bande bei etwa 250 nm. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, daß von He bis Xe die Potentialtiefe im angeregten Zustand zunimmt. Dies ist konform mit der wachsenden Polarisierbarkeit der Edelgasatome mit steigender Kernladungszahl, was zu einer größeren van der Waals-Wechselwirkung führt.

2.2.3.Auswertverfahren

Zur Bestimmung der Potentialparameter aus den Fluoreszenzspektren wird der gemessene spektrale Verlauf des Photonenflusses mit einem theoretischen Profil der Form (23) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate approximiert und dadurch die optimalen Werte der Parameter L und C festgelegt. Durch Abschätzung der Grundzustandspotentialparameter aus bekannten Daten ist sodann die Berechnung der Lennard-Jones-Parameter des Excimerzustands möglich.

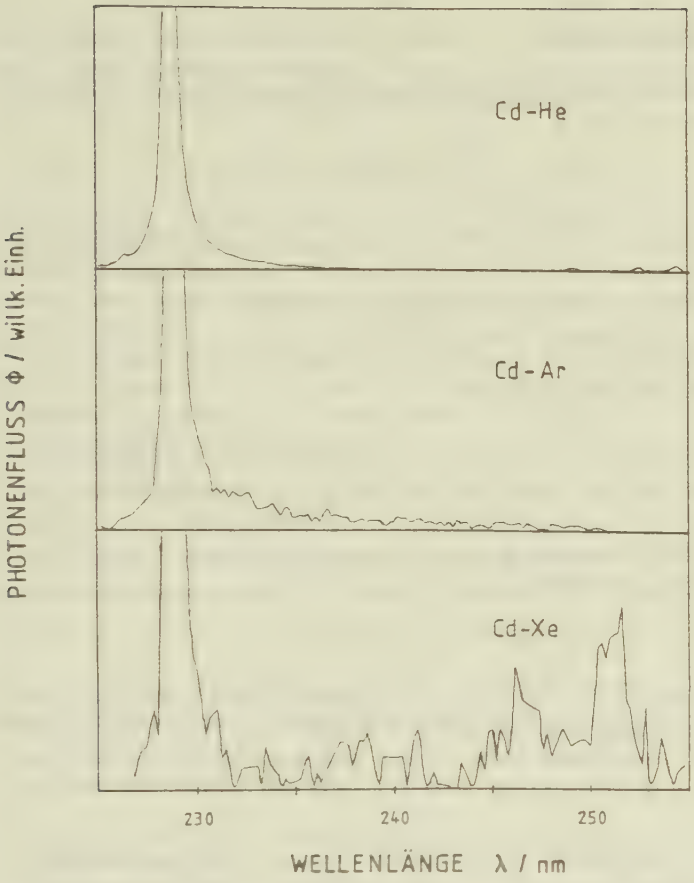

Fig. 6 :

Cd-Edelgas-Fluoreszenz im roten Flügel der Cadmium-Resonanzlinie Cd $5^1P \rightarrow 5^1S$ ($\lambda = 229$ nm)

$N_{Cd} = 4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}

$p_{He} = 315$ Torr

$p_{Ar} = 100$ Torr

$p_{Xe} = 100$ Torr

Approximationsverfahren

Die Bestapproximierende wird durch Minimierung der Fehlerquadratsumme bestimmt :

$$S(a,L,C) = \sum_i \left(\Phi_i(\nu_i) - a\,\Phi_{th}(\nu_i,L,C)\right)^2 \rightarrow \min. \qquad (24)$$

Dabei sind $\Phi_i(\nu_i)$ die Meßpunkte, $\Phi_{th}(\nu_i,L,C)$ das nach (23) berechnete theoretische Profil und a ein Normierungsfaktor, über den die absolute Größe von Φ_i und Φ_{th} angepaßt wird. Da eine analytische Bestimmung der optimalen L und C aufgrund der komplizierten Struktur von Φ_{th} nicht möglich ist, wird eine numerische Prozedur verwendet.

Dazu wird die L-C-Ebene mit Schrittweiten ΔL, ΔC gerastert. Beginnend bei willkürlichen Startwerten L und C werden sodann die Funktionswerte $\Phi_{th}(\nu_i,L,C)$ an den Punkten $(L,C),(L\pm\Delta L,C\pm\Delta C)$ berechnet. Der zugehörige optimale Normierungsfaktor läßt sich dann analytisch bestimmen:

$$a = \left(\sum_i \Phi_i\,\Phi_{th}(\nu_i)\right) / \left(\sum_i \Phi_{th}^2(\nu_i)\right) \qquad (25)$$

und daraus $S(a,L,C)$ berechnen. Die Prozedur wird sodann an dem Punkt in der Umgebung von (L,C) fortgesetzt, für den $S(a,L,C)$ minimal ist. Ist dieser Punkt gleich dem Startwert, werden die Schrittweiten $\Delta L,\Delta C$ halbiert.

Dieses Verfahren wird fortgesetzt bis L, C eine vorgegebene relative Fehlergrenze (10^{-6}) unterschreiten. Die Eindeutigkeit dieser Prozedur wurde dadurch überprüft, daß die Rechnung mit unterschiedlichen Startpunkten wiederholt wurde. Die optimalen L und C erwiesen sich als unabhangig vom jeweiligen Startpunkt. Zur Kontrolle der Gültigkeit des Approximationsverfahrens wurden zudem die Meßpunkte und die berechneten Funktionen graphisch dargestellt (vgl.2.2.4).

Berechnung der Grundzustandsparameter

Zur Bestimmung der Lennard-Jones-Parameter des Excimerzustands aus L und C ist die Kenntnis der entsprechenden Grundzustandsparameter notwendig. Da bisher keine experimentellen

Daten für Cd-Edelgas-Systeme vorliegen, wurde die Potentialtiefe nach einer Kombinationsregel /30/ aus den Bindungsenergien der homonuklearen Cd- und Edelgasmoleküle abgeschätzt :

$$\varepsilon_{Cd-M} = (\varepsilon_{Cd_2} \cdot \varepsilon_{M_2})^{0.5} \qquad (26)$$

Als zweiter Parameter wurde C_6 unter Verwendung der Coulomb-approximation /31/ berechnet:

$$C_6 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \alpha \cdot \overline{r^2} \qquad (27)$$

wobei e die elektrische Elementarladung, α die Polarisierbarkeit des Edelgasatoms und $\overline{r^2}$ den Mittelwert des Quadrates des Cd-Atomradius bedeutet. $\overline{r^2}$ laßt sich mit Hilfe der effektiven Hauptquantenzahl n^* berechnen :

$$\overline{r^2} = \frac{1}{2} \cdot a_0^2 \cdot n^{*2} \cdot (5n^{*2} + 1 - 3\,1\,(1+1)) \qquad (28)$$

Dabei ist a_0 der Radius der ersten Bohrschen Bahn, 1 die Bahndrehimpulsquantenzahl. n^* ergibt sich aus der Termenergie E :

$$n^{*2} = \frac{h\,c\,R_\infty}{E} \qquad (29)$$

wobei R_∞ die Rydbergkonstante ist. Die der Rechnung zugrunde gelegten Daten sind in Anhang A zusammengestellt.

2.2.4. Resultate und Diskussion

Nach dem in 2.2.3 beschriebenen Auswertverfahren wurden die Cd-Edelgasspektren (Fig.6) ausgewertet. Meßpunkte und Best-approximierende sind in Fig.7 in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt. Auffallend sind insbesondere Abweichungen von Messung und theoretischer Kurve bei kleinen Resonanz-abweichungen . Gründe hierfür können sein :

1) Nahresonante Meßpunkte konnen durch das Apparateprofil des Spektrometers aufgrund der resonanten Fluoreszenz angehoben sein.

2) Bei einer schwachen Bindung des $^1O^+$-Molekülzustands bei großen Kernabständen ergibt sich eine nahresonante Fluoreszenzaus-strahlung im roten Linienflügel.

Daher erscheint es sinnvoll, daß die Bestapproximierende insbesondere für große Resonanzabweichungen die Meßpunkte besser reproduziert.

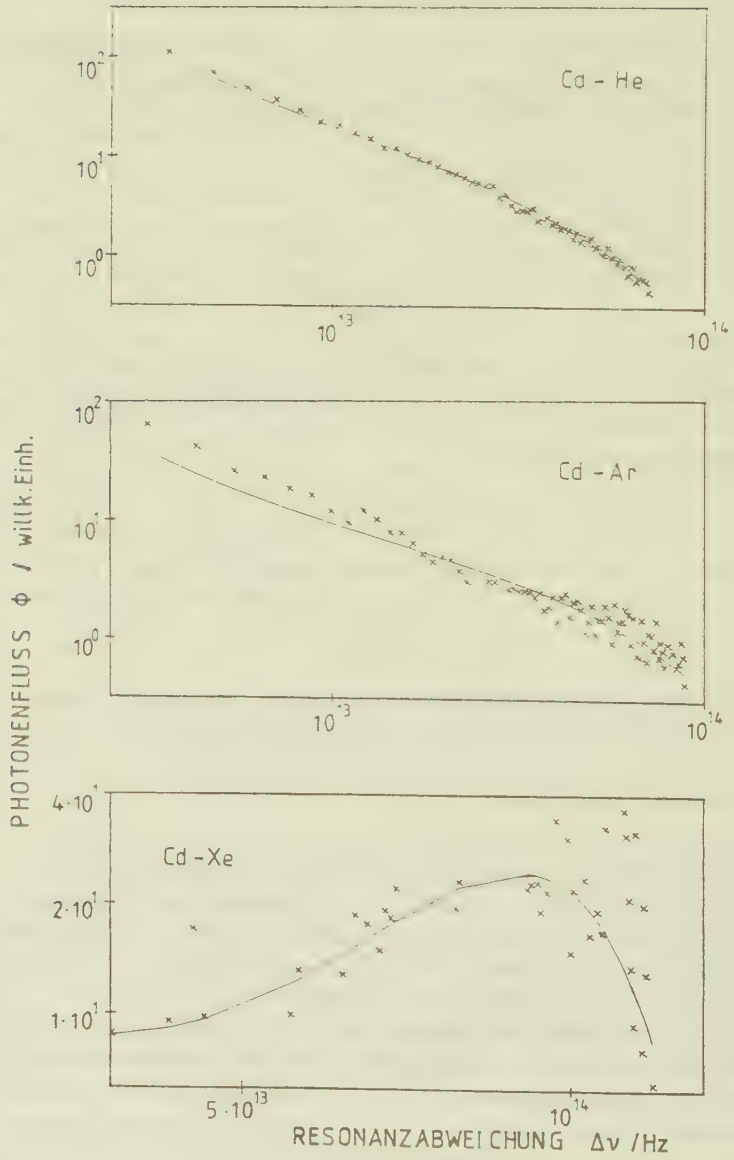

Fig. 7 :

Approximation der Cd-Edelgas-Excimer-Fluoreszenz durch ein theoretisches Profil der Form (23)

Edelgas	L	C
He	0.763	0.712
Ar	0.313	1.562
Xe	2.808	5.162

Tab. 1 :

Durch Approximation der gemessenen Spektren des $Cd\,^1P_1$-Edelgas-Excimerübergangs gewonnene optimale Potentialparameter $L = \sigma^e/\sigma$ und $C = \varepsilon^e/kT$.

Aufgrund des hohen Rauschuntergrunds ist die Auswertung des Cd-Xe-Spektrums schwierig. Daher wurde dort vor der Approximation eine glättende Splineinterpolation durchgeführt, sodaß einzelne, stark abweichende Meßpunkte bei der Approximation ein geringeres Gewicht erhielten.

Die durch Approximation ermittelten optimalen Parameter L und C sind in Tab.1 zusammengestellt. Das Anwachsen von C mit wachsender Edelgasatomgroße ist dabei durch eine Vergrößerung der Potentialtiefe im angeregten Zustand bedingt. Die Unterschiede in L erklären sich aus einer qualitativen Änderung im Differenzpotential; für $L<1$ (He , Ar) ist es monoton, während für $L>1$ (Xe) ein Extremum existiert, entsprechend der Bande im Fluoreszenzspektrum.

Die Ergebnisse der Abschätzung der Grundzustandsparameter, sowie der aus L und C ermittelten Lennard-Jones-Parameter des Excimerzustands sind in Tab.2 zusammengefaßt. Zusätzlich sind hier die theoretischen Werte von Czuchaj und Sienkiewicz /32/ für Cd-Ar und Cd-Xe mitaufgeführt.

Der Vergleich ergibt für die Potentialtiefe im Grundzustand quantitativ gute Übereinstimmung. Die für den Nulldurchgang des Potentials ermittelten Werte zeigen in der Fremdgasabhängigkeit jeweils ein Anwachsen mit größer werdenden Edelgasatomen, jedoch sind die nach der Pseudopotentialmethode berechneten Ergebnisse systematisch größer. Dies dürfte auf die Verwendung des Lennard-Jones-Ansatzes zurückzuführen sein.

a)Cd 5s $^1S_0$-Edelgas

diese Arbeit			theor.	
Edelgas	$\varepsilon/10^{-14}$erg	$\sigma/\AA$	$\varepsilon/10^{-14}$erg	$\sigma/\AA$
He	1.4	2.33	-	-
Ar	4.8	2.66	4.6	3.05
Xe	6.5	2.94	7.3	3.30

b)Cd 5p $^1P_1$-Edelgas

diese Arbeit			theor.	
Edelgas	$\varepsilon/10^{-14}$erg	$\sigma/\AA$	$\varepsilon/10^{-14}$erg	$\sigma/\AA$
He	6.2	1.92	-	-
Ar	13.6	2.24	8.3	2.87
Xe	51.6	2.47	9.0	3.24

Tab. 2 :
Potentialtiefe ε und Nulldurchgang σ von Cd-Edelgas-Wechselwirkungspotentialen. Vergleich der semiempirisch bestimmten Lennard-Jones-Parameter mit nach der Pseudopotentialmethode von Czuchaj und Sienkiewicz /32/ berechneten theoretischen Daten.

Auch für den Nulldurchgang des Excimerpotentials ist diese systematische Abweichung festzustellen. Hier jedoch ergaben sich für die Potentialtiefe drastische Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Werten. Während für Cd-Ar der experimentelle Wert um 60% größer ist als der theoretische, beträgt die Abweichung bei Cd-Xe eine halbe Größenordnung.

Diese Abweichungen könnten experimentell ihre Ursachen darin haben, daß Linienfluoreszenz dem Flügel der Resonanzlinie überlagert ist. Für Cd-Ar konnten jedoch im interessierenden Wellenlängenintervall Spektrallinien nicht aufgelöst werden. Bei Cd-Xe ist ein solcher Einfluß nicht auszuschließen; jedoch wurde bei der Auswertung durch die Verwendung einer Glättungskurve die

Auswirkung von Linienstrahlung zumindest teilweise unterdruckt.

Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von Cd_2-Excimeren. Messungen bei höherer Cd-Teilchendichte erbrachten jedoch keine qualitative Änderung der Spektren. Dagegen reagierten diese empfindlich auf Variation der Edelgasdichte. Theoretische Berechnungen der Cd_2-Potentiale /33/ ergeben zudem, daß das Maximum eines Cd_2-Emissionskontinuums bei ca. 285 nm liegen würde, also deutlich entfernt von den hier ausgewerteten Wellenlängen.

Eine erhebliche Unsicherheit in den Potentialdaten des Excimerzustands rührt von der Verwendung abgeschätzter Werte für die Grundzustandsparameter her. Die Berechnung von C_6 mit Hilfe der Coulombapproximation ist dabei i.a. lediglich bis auf einen Faktor 2 genau /31/; nach der Kombinationsregel berechnete Potentialtiefen zeigen Abweichungen von experimentellen Werten von bis zu 20% /30/. Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquelle sind die hier bestimmten Werte für die Potentialtiefe des Excimerzustands ebenfalls nur bis auf einen Faktor 2 genau.

Bei den theoretischen Rechnungen fällt auf, daß die Potentialtiefe nicht mit der Größe des Edelgasatoms wächst; sie ist maximal für das System Cd-Kr ($\varepsilon = 10.2\ 10^{-14}$erg). Dieses Verhalten ist jedoch aufgrund der wachsenden Polarisierbarkeit der Edelgasatome nicht zu erwarten.

Aufgrund der ähnlichen Atomstruktur erscheint ein Vergleich von Cd- und Hg-Edelgas-Wechselwirkungspotentialen sinnvoll. Die von Woodworth /15/ gemessenen Hg-$^1P_1$-Edelgas-Spektren ergeben ein Anwachsen des Abstands der Excimeremission von der Resonanzwellenlänge mit der Größe des Edelgasatoms. Dies kann nur auf eine Erhöhung der Bindungsenergie im angeregten Zustand zurückgeführt werden. Der Abstand des Bandenmaximums von der Resonanzlinie beträgt für Hg-Xe ca. 25nm. Dies läßt den hier für Cd-Xe ermittelten Wert von ca. 21nm realistisch erscheinen. Ein solcher Abstand ist jedoch nicht mit der theoretisch berechneten Potentialtiefe erklärbar.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die theoretischen Potentialtiefen als zu klein erscheinen, auch wenn man die aus der Verwendung abgeschätzter Grundzustandsparameter herrührende Ungenauigkeit berücksichtigt. Die verbleibende Diskrepanz, insbesondere für Cd-Xe, kann nicht allein auf Meßfehler zurückgeführt werden, wenn auch in diesem Fall aufgrund des stark verrauschten Streulichtuntergrunds der experimentelle Wert zusätzlich mit Fehlern behaftet ist. Jedoch ist auch für Cd-Ar, bei dem eine Verfälschung der Meßwerte durch Linienfluoreszenz und Streulicht (Signal-Rausch-Verhältnis > 20) in guter Näherung zu vernachlässigen ist, dieser systematische Unterschied festzustellen.

2.2.5.Abschätzung der Nettoverstärkung

Bei bekannten Potentialdaten lassen sich die Koeffizienten für stimulierte Emission und Absorption nach (12) und (13) berechnen. Interessant ist im Hinblick auf Lasertätigkeit der Verstärkungskoeffizient :

$$g_\nu = G_\nu - k_\nu \qquad (30)$$

Notwendige Bedingung für Nettoverstärkung ist dann $g_\nu > 0$.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß das so berechnete g_ν nur die Absorption auf dem Excimerübergang berücksichtigt, nicht jedoch Absorption auf anderen Übergängen, die insbesondere durch Besetzung angeregter Zustände zustande kommen kann.

Bei der Berechnung von g_ν müssen explizite Annahmen über Teilchendichten und Pumpeffizienz gemacht werden. Zu Grunde gelegt wurden Teilchendichten, die mit der benutzten Zelle realisierbar sind : $N_{Cd} = 1 \cdot 10^{17} cm^{-3}$, $N_M = 1 \cdot 10^{19} cm^{-3}$. Bei der Pumpeffizienz wurde ein Anregungsgrad des $^1P_1$-Zustands von 10% der Grundzustandsdichte angenommen.

Fig.8 zeigt die unter diesen Annahmen berechneten Verstärkungskoeffizienten für Cd-He, Cd-Ar und Cd-Xe. Für alle Systeme existiert ein Wellenlängenbereich, für den Nettoverstärkung ($g_\nu > 0$) abgeschätzt wird. Die absolute Größe für

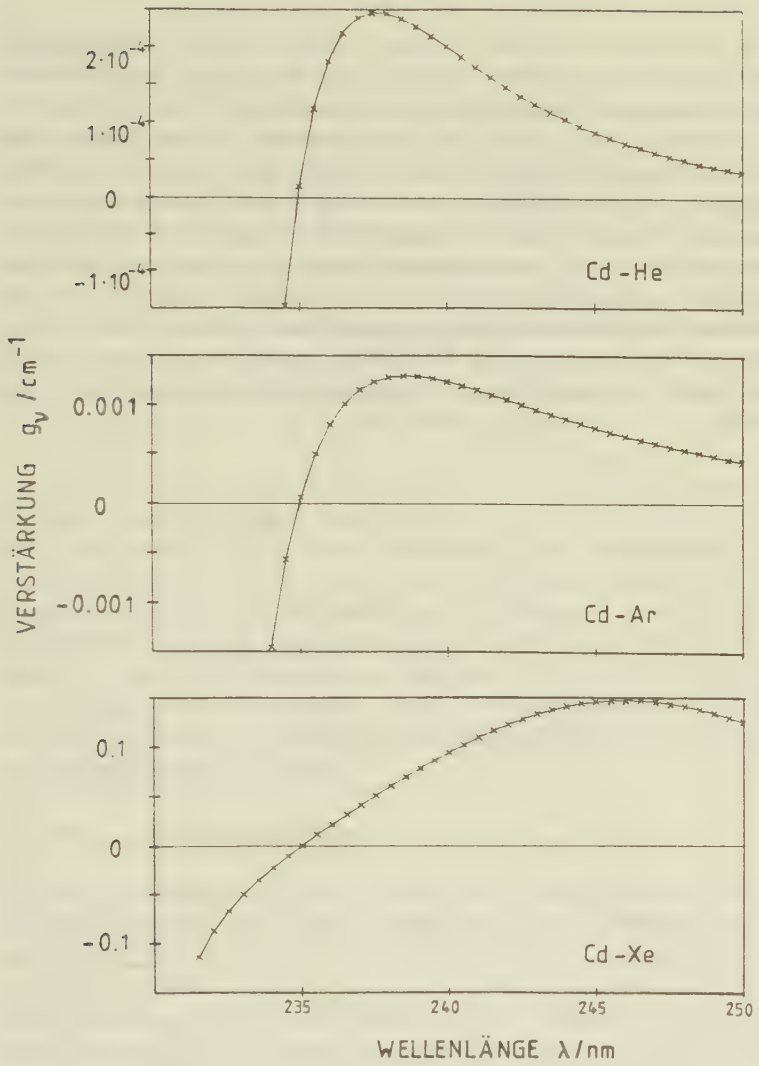

Fig. 8 :

Berechnete Verstärkungskoeffizienten $g_\nu = G_\nu - K_\nu$

$N_{Cd} = 1 \cdot 10^{17}\ cm^{-3}$; $N_M = 1 \cdot 10^{19}\ cm^{-3}$

Anregungsgrad : 10 %

Cd-He und Cd-Ar ist jedoch klein; zudem liegt der Wellenlängenbereich teilweise außerhalb des bei der Bestimmung der Potentialdaten benutzten. Dies führt zu einer verminderten Zuverlässigkeit der Rechnung, da dort die Beschreibung mit Lennard-Jones-Potentialen mit größerem Fehler behaftet ist. Einzig für Cd-Xe erscheint der abgeschatzte Verstarkungskoeffizient so groß zu sein, daß realistisch mit Nettoverstarkung gerechnet werden kann. Dabei sollte aber berücksichtigt werden, daß aufgrund der Unsicherheit in der Bestimmung der Cd-Xe-Potentialdaten der berechnete Wert möglicherweise zu hoch ist. Offen bleibt zudem, ob ein Anregungsgrad von 10 % erreicht werden kann. Dazu ist eine detaillierte Analyse des Pumpprozesses notwendig, die in Kap.3 erfolgt.

3.Kinetik

Unter der Reaktionskinetik eines Excimer-Systems versteht man die Gesamtheit aller Prozesse die zwischen primarer Anregung und der Excimer-Emission stattfinden. Ihre Untersuchung hat das Ziel, optimale Systemparameter zu ermitteln, die eine effiziente Besetzung des Excimerzustands gewährleisten. Daher ist neben der Untersuchung des eigentlichen Pumpprozesses auch eine detaillierte Analyse der Konkurrenz- und Verlustmechanismen notwendig. Dabei ist nicht nur die Größe der verlorengehenden Anregungsenergie wesentlich, sondern auch, in welche Kanäle sie übertragen wird. Denn die Besetzung angeregter Zustände kann zu "upper state absorption" führen und Nettoverstärkung verhindern.

Der hier erstmals zur Erzeugung von Excimermolekülen vorgeschlagene indirekte Pumpprozeß aus Zwei-Photonen-Absorption und stimulierter Emission erfordert die Verwendung hoher Anregungsintensitäten. Nichtlineare optische Effekte - Drei-Photonen-Ionisation, parametrische Erzeugung - und Entleerung angeregter Zustände durch Absorption von Laserstrahlung sind daher, neben Stoßprozessen aufgrund hoher Teilchendichten, besonders zu berücksichtigen. Da die Anregung gepulst erfolgt, ist zudem die Untersuchung der Zeitabhängigkeit von Pump- und Verlustmechanismen notwendig.

3.1.Pump- und Verlustprozesse

Die Verwendung eines optischen Pumpprozesses besitzt gegenüber der Anregung durch Elektronenstoß im wesentlichen zwei Vorteile :

1) Optische Anregung ist i.A. selektiver. Da hier der Cd^1P_1-Resonanzzustand untersucht werden soll, würde Elektronenstoßpumpen direkt auch zu einer Besetzung der tiefer liegenden Cd^3P-Zustände führen. Damit stiege die Wahrscheinlichkeit für "upper state absorption" beträchtlich an.

2) Die Pumpzeit muß klein sein gegenüber den Zeiten, die für die Entleerung des Excimerzustands charakteristisch sind. Da der Excimerübergang eine hohe Oszillatorenstärke und damit eine kleine Lebensdauer bezüglich spontaner Emission (ca. 1.3 ns) besitzt, sind, auch wenn man die Verlängerung der Lebensdauer

durch Reabsorption der Resonanzstrahlung berücksichtigt (Faktor 10 - 50), kurze Anregungszeiten im Nanosekundenbereich notwendig. Diese können mit einem gepulsten, von einem Excimerlaser gepumpten Farbstofflaser erzielt werden.

Gegen eine direkte optische Anregung unter Ausnutzung der Ein-Photonen-Resonanz spricht neben dem Fehlen intensiver kohärenter Lichtquellen in diesem Spektralbereich (220-250nm), daß bei resonanter Anregung nur eine geringe Eindringtiefe erzielt werden kann; bei Anregung in den Flügeln des Resonanzübergangs ($5s^1S \rightarrow 5p^1P$)dagegen reduziert sich die Anregungseffizienz. Zudem führt die Beteiligung starker Stöße zu einer höheren Wahrscheinlichkeit direkten Stoßtransfers in die tieferliegenden Triplettzustände (vgl.Fig.2).

Pumpprozesse

Durch Verwendung eines indirekten Pumpprozesses (vgl.Fig.9) werden diese Probleme umgangen. Das Ausnutzen der Zwei-Photonenresonanz Cd $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s6s\ ^1S_0$ erfordert eine Laserwellenlänge von ca. 375nm, ein Spektralbereich, für den effiziente Farbstoffe zur Verfügung stehen. Aufgrund des kleineren Absorptionskoeffizienten kann die Zwei-Photonenabsorption resonant bei großer Eindringtiefe erfolgen. Die dabei beteiligten schwachen Stöße machen einen direkten Stoßtransfer ins Triplett noch während der Anregung unwahrscheinlich.

Die Anregung des Cd $6s\ ^1S_0$ führt zu einer Besetzungsinversion gegenüber dem Cd $5p\ ^1P_1$-Resonanzzustand. Durch verstärkte spontane Emission auf diesem IR-Übergang (λ = 1040 nm) wird die Überbesetzung abgebaut. Eine Messung des zeitlichen Verlaufs der IR-Komponente (/18/, Fig.10) bei Cd-He zeigt einen schnellen Anstieg, der noch vor dem Maximum des Laserpulses in ein Plateau übergeht. Der Abbau der Besetzungsinversion führt demnach sehr schnell zu einem Gleichgewicht des Verhältnisses der Besetzungsdichten. Dieses wird auch bei weiterer Zulieferung von Anregungsenergie durch direkte Erzeugung von IR-Photonen beibehalten. Erst während des Abklingens des Laserpulses wird dann die Besetzungsinversion vollständig abgebaut. Insgesamt ermöglicht dieser indirekte Pumpprozeß also eine effiziente Besetzung des Resonanzzustandes bei kleinen Pumpzeiten.

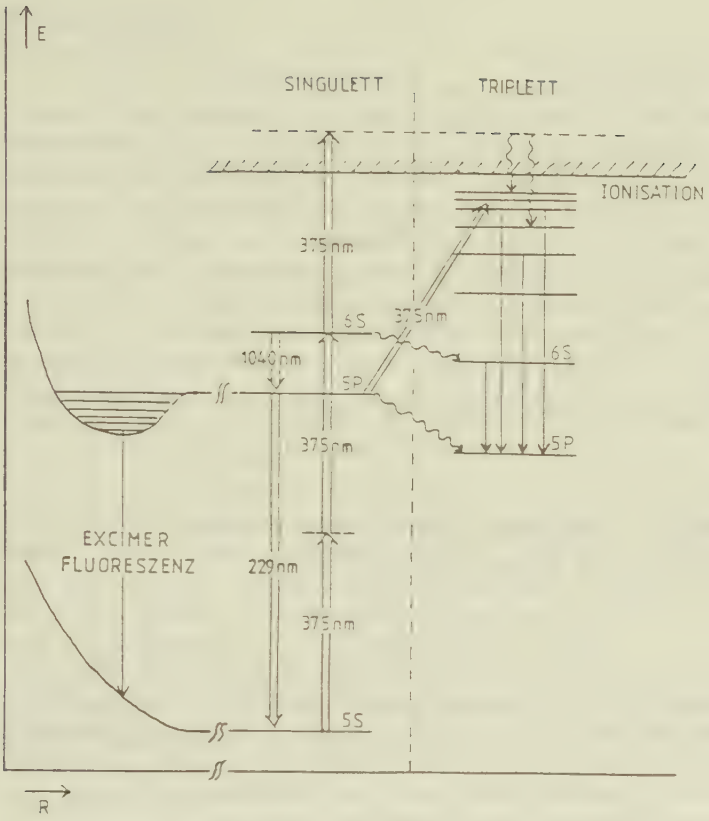

Fig. 9 :

Schema der Pump- und Verlustprozesse bei der Erzeugung zwei-photonen-gepumpter Cadmium-Edelgas-Excimere

Fig. 10 :
Zeitabhängigkeit des durch Zwei-Photonen-Pumpen stimuliert erzeugten Infrarot-Signals (aus /18/)

Für die Bildungsraten von Excimeren Cd^1P_1 mit Edelgasen im Grundzustand ist der Verlauf der Potentialkurven ausschlaggebend. Bei kleinen Bindungsenergien (z.B. Cd-He , 0.039 eV) überwiegt die Excimeremission, bei der ein freies Stoßpaar unter Aussendung eines Photons, dessen Energie nach dem Franck-Condon-Prinzip vom Kernabstand abhängt, in den Grundzustand übergeht:

$$Cd\ ^1P_1 + M \longrightarrow Cd\ ^1S_0 + M + h\cdot\nu$$

Bei größeren Bindungsenergien (Cd-Xe , 0.32 eV) dominiert 3er-Stoß-Rekombination; dabei wird ein gebundenes, zweiatomiges angeregtes Molekül erzeugt, wobei die kinetische Energie der Relativbewegung von einem dritten Stoßpartner übernommen wird:

$$Cd\ ^1P_1 + 2\ M \longrightarrow (CdM)\ ^1_1 + M$$

Die Erzeugungsraten sind jeweils proportional zur Besetzungsdichte des Resonanzzustandes, für ihre Abhangigkeit von der Edelgasdichte besteht bei freien Stoßpaaren ein linearer, bei 3er-Stoß-Rekombination ein quadratischer Zusammenhang.

Konkurrenzprozesse

Die Zwei-Photonen-Absorption ist ein nichtlinearer optischer Prozeß. Als Konkurrenzprozeß kommt daher insbesondere die parametrische Vierwellenkopplung in Frage, die die gleiche quadratische Abhängigkeit von der Laserintensität zeigt. Bei diesem, im folgenden kurz parametrische Erzeugung genannten Prozeß werden zwei Photonen des Primärlichtfeldes in zwei Photonen der Frequenzen ω_1 und ω_2 umgewandelt mit $2\omega_L = \omega_1 + \omega_2$. Dabei sind prinzipiell alle Kombinationen von ω_1 und ω_2 möglich, jedoch ist die Effizienz in der Nähe von Einphotonenresonanzen am großten, da dort eine Überhöhung der Suszeptibilität vorliegt und Phasenanpassung aufgrund des starken Gangs im Brechungsindex leichter realisiert werden kann.

Für die parametrische Erzeugung notwendig ist insbesondere ein erstes Photon, das den Prozeß in Gang setzt. Dieses Photon stammt normalerweise aus dem Rauschen. Bei dem hier behandelten Pumpprozeß ist jedoch zusätzlich zum Laserfeld das intensive durch verstärkte spontane Emission erzeugte IR-Feld vorhanden, das im Normalfall dieses "Triggerphoton" liefert. Daher ist eine Unterscheidung von parametrisch erzeugter und durch Verstärkung von spontaner Emission gewonnener IR-Strahlung durch eine Analyse des IR-Spektrums und damit auch eine quantitative Analyse der Pumpeffizienz nicht möglich.

Ein weiterer möglicher Vierwellenprozeß ist die Differenzfrequenzerzeugung $\omega_{UV} = 2\omega_L - \omega_{IR}$, bei dem ein intern erzeugtes IR-Photon unter Erzeugung eines UV-Photons mit zwei Laserphotonen koppelt. Dabei kommt es nicht zu einer Besetzung des Resonanzzustandes. Diese Prozesse ebenso wie die höherer Ordnung, wie zum Beispiel direkte 3-Photonenionisation, sind Konkurrenzmechanismen zum eigentlichen Pumpprozeß, die parallel ablaufen und durch Verbrauch von Anregungsenergie diesen in seiner Effizienz beschränken können (vgl. z.B. /34/). Ist die Abschwachung des primären Lichtfeldes klein, so kann der Einfluß dieser nichtlinearen optischen Effekte auf die Besetzung des Resonanzzustandes vernachlässigt werden. Im Experiment (/18/) war bei typischen Laserintensitäten von 10^8 W/cm^2 eine Abschwachung des Primärfeldes bei einer Nachweisgrenze <2% nicht nachweisbar.

Verlustprozesse

Kritisch dagegen wirken sich Mechanismen aus, die direkt Einfluß auf Besetzungsdichten angeregter Zustände nehmen und damit als Verlustprozeß wirken. Ein Verlust von Anregungsenergie kann dabei sowohl durch Laserabsorption als auch durch Neutralteilchenstöße erfolgen. Da ein indirekter Pumpprozeß ausgenutzt wird, greifen diese Verlustprozesse nicht nur am Resonanzzustand sondern auch am besetzten Zwischenzustand Cd 6s $^1S_0$.

Wird aus dem 6^1S-Zustand ein weiteres Laserphoton absorbiert, so liegt der Endzustand im Kontinuum. Die Absorption führt in diesem Fall also zu einer Ionisation. Im Gegensatz zu direkter 3-Photonenionisation führt dieser Mechanismus jedoch zu einer Verringerung der Besetzung des 6^1S-Zustands. Wird aus dem Resonanzzustand absorbiert, führt dies zur Besetzung hochliegender Zustände (Hauptquantenzahl n $\approx$ 10). Obwohl die Laserstrahlung nicht resonant zu einen entsprechenden Übergang ist und damit der Absorptionskoeffizient relativ klein, ergeben sich aufgrund der hohen Laserintensitäten große Absorptionswahrscheinlichkeiten.

Die Wechselwirkung angeregter Cd-Atome mit Edelgasatomen kann sowohl zu einem Übergang in den Grundzustand, sogenannte löschende Stöße, als auch zur Überführung in einen anderen angeregten Zustand führen. Löschende Stöße dürften, wie Messungen an Hg-Edelgassystemen zeigen /35/, aufgrund kleiner Querschnitte auch bei Cd-Edelgas-Excimeren vernachlässigbar sein. Für eine Überführung von Anregungsenergie kommen insbesondere Übergänge von den angeregten Singlettzuständen in die benachbarten Triplettzustände in Frage, also 6s $^1S \rightarrow {}^3S$ und 5p $^1P \rightarrow {}^3P$. Dabei erfolgen die Übergänge in der Nähe von Potentialkreuzungen oder -antikreuzungen. Für die S-Zustände ist aufgrund der Repulsivität der zugehörigen Σ-Potentiale (vgl.Fig.2) allenfalls nur für sehr kleine Kernabstände bei großen Energien ein Kreuzungspunkt zu erwarten und damit ein Stoßtransfer unwahrscheinlich. Dagegen ist für den Excimerzustand mit seinem ausgeprägten Potentialminimum ein Kreuzungspunkt mit einem repulsiven Ast des tieferliegenden ^3P-Zustands möglich. So haben

Morten et al./36/ und Breckenridge und Renlund /37/ Querschnitte für Stoßtransfer bei Cd-He und Cd-Ar gemessen. Dabei wurde insbesondere von Breckenridge herausgestellt, das Singlett-Triplett-Stoßtransfer $^1P \rightarrow {}^3P$ gegenuber loschenden Stößen dominiert.

3.2.Ratengleichungen

Ziel einer quantitativen Beschreibung der Kinetik des Systems ist die Angabe von Versuchsbedingungen, die eine optimale Besetzung der Excimerzustände gewährleisten. Dabei ist insbesonders die Abhängigkeit von der Edelgasdichte interessant, da diese letztlich bestimmt, wie groß der Anteil von Excimermolekulen an der Gesamtbesetzungsdichte des Resonanzzustandes ist. Von der Edelgasdichte sind aber sowohl die Pumprate als auch die Verlustraten abhängig, sei es direkt über Stoßraten oder indirekt uber die Linienbreite der beteiligten Übergänge. Daher lassen sich die einzelnen Prozesse nicht getrennt untersuchen und auch die quantitative Beschreibung muß sämtliche Mechanismen in ihrer Gesamtheit erfassen.

Eine weitere Schwierigkeit resultiert aus der Verwendung eines gepulsten Lasers. Diese führt zu einer expliziten Zeitabhängigkeit der Pumprate, aber auch der Verlustraten durch Absorption aus dem Resonanzzustand und Ionisation. Die Besetzung des Resonanzzustandes ist daher wesentlich geprägt durch Effekte, die zu Beginn und während der Anregung ablaufen. Eine zeitlich stationäre Beschreibung der Kinetik ist daher nicht möglich.

Es bietet sich daher an, die Kinetik des Cd-Edelgas-Systems mit Hilfe eines Systems von zeitabhängigen gekoppelten Ratengleichungen zu beschreiben, das allerdings nur numerisch lösbar ist. Dabei wurden Konkurrenzprozesse, die nicht direkten Einfluß auf die Besetzungsdichten nehmen (parametrische Erzeugung, direkte Dreiphotonenionisation), vernachlässigt. Vereinfachend ist dann die Darstellung mit Hilfe eines Vierniveausystems (Fig.11) möglich:

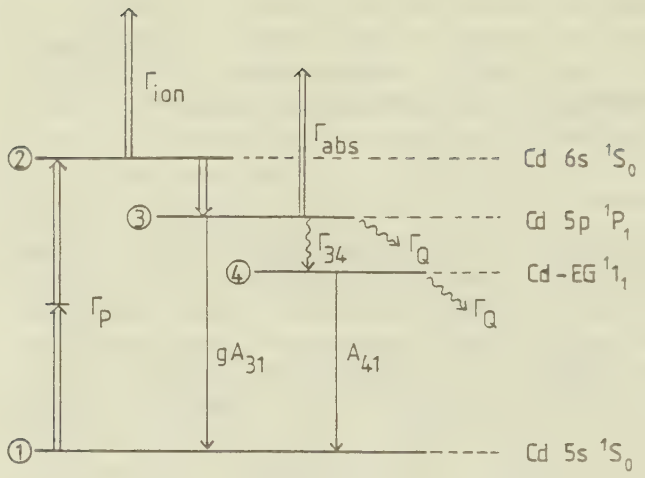

Fig. 11 :
Vereinfachendes Vierniveauschema zur Berechnung des Pump- und der Verlustprozesse mittels (31) - (35) bei zweiphotonen-resonantem Pumpen von Cadmium-Edelgasexcimeren

$$\dot{n}_1(t) = -\Gamma_P \cdot f^2(t) \cdot n_1(t) + g \cdot A_{31} \cdot n_3(t) + A_{41} \cdot n_4(t) \qquad (31)$$

$$\dot{n}_2(t) = \Gamma_P \cdot f^2(t) \cdot n_1(t) - \Gamma_{ion} \cdot f(t) \cdot n_2(t) - A_{23} \cdot n_2(t) - (B_{em} \cdot n_2(t) - B_{abs} \cdot n_3(t)) \cdot n_{ph}(t) \qquad (32)$$

$$\dot{n}_3(t) = A_{23} \cdot n_2(t) + (B_{em} \cdot n_2(t) - B_{abs} \cdot n_3(t)) \cdot n_{ph}(t) - g \cdot A_{31} \cdot n_3(t) - \Gamma_{34} \cdot n_3(t) - \Gamma_Q \cdot n_3(t) - \Gamma_{abs} \cdot f(t) \cdot n_3(t) \qquad (33)$$

$$\dot{n}_4(t) = \Gamma_{34} \cdot n_3(t) - A_{41} \cdot n_4(t) - \Gamma_Q \cdot n_4(t) - \Gamma_{abs} \cdot f(t) \cdot n_4(t) \qquad (34)$$

Dabei bezeichnet 1 den Grund- , 2 den 6s- und 3 den Resonanzzustand. Vereinfacht werden die Excimer-Molekülzustände als ein Niveau 4 aufgefaßt. Das Gleichungssystem wird komplettiert durch eine Gleichung, die die zeitliche Entwicklung der Photonendichte auf dem IR-Übergang 6s $^1S_0$-> 5p $^1P_1$ beschreibt:

$$\dot{n}_{ph}(t) = G \cdot A_{23} \cdot n_2(t) + (B_{em} \cdot n_2(t) - B_{abs} \cdot n_3(t)) \cdot n_{ph}(t) - \Gamma_V \cdot n_{ph}(t) \qquad (35)$$

Die in den Gleichungen verwendeten Größen haben folgende Bedeutung:

f(t) : zeitlicher Verlauf der Laserintensität normiert auf die Maximalintensität

A_{ij} : Raten für spontane Emission auf dem Übergang i -> j

B_{em}, B_{abs} : Einsteinkoeffizienten für stimulierte Emission und Absorption auf dem Übergang 2->3 bezogen auf die Photonendichte

$\Gamma_P, \Gamma_{ion}, \Gamma_{abs}$: Raten für 2-Photonenabsorption, Photoionisation und Absorption aus dem Resonanzzustand, jeweils bezogen auf das Maximum der Laserintensität

Γ_{34}, Γ_Q : Raten für Excimerbildung und Stoßtransfer

g : Verdünnungsfaktor (vgl.3.2.6.)

G : Geometriefaktor (vgl.3.2.2.)

Γ_V : Verlustrate für IR-Strahlung (vgl.3.2.2.)

Bei der numerischen Rechnung wurden folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

1) Räumliche Homogenität der Anregung

2) Räumliche Homogenität der Infrarotphotonendichte

Für das Anregungsvolumen wird zylindrische Geometrie (Radius r, Schichtlänge l) mit räumlich homogenen Besetzungs- und Photonendichten angesetzt. Radiale Homogenität ist dabei aufgrund des komplizierten Modengemischs des Lasers eine grobe Vereinfachung. Die Annahme axialer Homogenität für die Anregung ist wegen schwacher Fokussierung (l=4cm, konfokaler Parameter ≈20cm) gerechtfertigt, jedoch ist für die stimuliert erzeugte IR-Photonendichte mit einem Gradienten in Ausbreitungsrichtung zu rechnen.

3.2.1.Zwei-Photonen-Absorption Cd ($5^1S - 6^1S$)

Da zwei Photonen simultan absorbiert werden sollen, ergibt sich für die Rate eine quadratische Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahlten Lichtfeldes. Berücksichtigt man lediglich kleine Resonanzabweichungen und setzt für den Zwei-Photonen-Übergang ein Lorentz-Profil mit der Linienbreite γ_{12}

an, so erhält man nach Stappaerts /38/ für die Frequenzabhängigkeit der Rate bei monochromatischer Anregung :

$$\Gamma_P = \frac{4\pi^2 \gamma_{12}}{c^2 \hbar^4} \cdot \Big(\sum_k \frac{\mu_{1k}\, \mu_{k2}}{\omega_{k1} - \omega_L} \Big)^2 \cdot \frac{1}{(\omega_{12} - 2\omega_L)^2 + (\gamma_{12}/2)^2} \cdot I_L^2 \qquad (36)$$

Summiert wird über sämtliche Zwischenzustände k . μ_{ij} bezeichnen dabei die Dipolmatrixelemente. Da man den ^3P-Zustand wegen zugehöriger um 2 Größenordnungen kleinerer Oszillatorenstärken vernachlässigen kann, ist es sinnvoll als Zwischenniveau lediglich den Resonanzzustand zu berücksichtigen. Führt man an Stelle der Dipolmatrixelemente die entsprechenden Oszillatorenstärken ein /39/

$$f_{ij} = 2 \cdot \frac{m_e}{c^2 h^2} \cdot \mu_{ij}^2 \cdot \hbar\omega_{ij} \qquad (37)$$

und betrachtet den resonanten Fall $\omega_{12} = 2\omega_L$, so erhält man :

$$\Gamma_P = \frac{4\pi^2 r_e^2 c^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\omega_{13}\omega_{23}} \cdot \frac{f_{13}\, f_{23}}{(\omega_{13} - \omega_L)^2} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot I_L^2 \qquad (38)$$

Da der von Stappaerts angegebene Zusammenhang (36) nur gültig ist für monochromatische Anregung, wurde in (38) die Linienbreite des Zwei-Photonenübergangs γ_{12} ersetzt durch die Breite, die sich bei Faltung mit der Bandbreite des Lasers ergibt, wenn man für diesen ebenfalls ein Lorentzprofil der Breite γ_L ansetzt:

$$\gamma = \gamma_{12} + 2 \cdot \gamma_L \qquad (39)$$

Für die Berechnung der Linienbreiten sei auf Anhang C verwiesen.

3.2.2.Verstärkte spontane Emission Cd (6^1S - 5^1P)

Das Infrarotsignal wird erzeugt durch Verstärkung von spontan auf dem Übergang 6s -> 5p erzeugten Photonen. Durch diese stimulierte Emission wird die durch die Zwei-Photonenabsorption erzeugte Überbesetzung abgebaut. Ausschlaggebend ist daher die Besetzungsinversion $n_2 - n_3$, multipliziert mit den Einsteinkoeffizienten. Definitionsgemäß beziehen sich diese auf die spektrale Energiedichte. Die hier verwendeten Größen B_{em}, B_{abs}

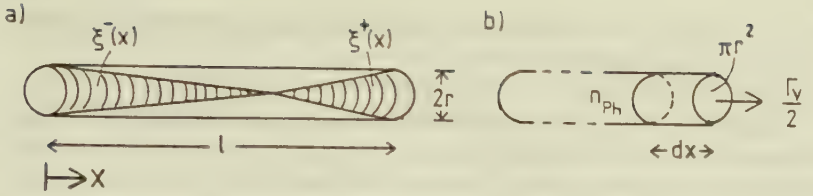

Fig. 12 :
Zur Berücksichtigung des endlichen Anregungsvolumens bei der Infraroterzeugung

a) Berechnung des Anteils spontan erzeugter Photonen
b) Verlust von IR-Photonen an der Stirnfläche des Anregungsvolumens

beziehen sich auf die Gesamtphotonendichte; dann gilt nach (5):

$$B_{em} = \frac{c^3 \cdot \pi^2}{\omega_{23}^2} \cdot \frac{A_{23}}{\gamma_{23}} \quad ; \quad B_{abs} = \frac{g_2}{g_3} \cdot B_{em} \qquad (40)$$

Dabei entsteht IR-Strahlung sowohl in Vorwärts- als auch in Rückwärtsrichtung. An der Erzeugung der kohärenten Strahlung durch verstärkte spontane Emission können aber nur solche spontan emittierten Photonen beteiligt sein, die das Anregungsvolumen nicht vorzeitig verlassen und sich in Richtung der Stirnflächen des Anregungsvolumens ausbreiten (vgl.Fig.12). Dies kann in der spontanen Emissionsrate durch eine ortsabhängige Geometriefunktion ξ(x) /40/ beschrieben werden :

$$\xi(x) = \xi^+(x) + \xi^-(x) \qquad (41)$$

mit

$$\xi^+(x) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1 - x}{\left((1-x)^2 + r^2 \right)^{0.5}} \right)$$

$$\xi^-(x) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{x}{\left(x^2 + r^2 \right)^{0.5}} \right)$$

Dabei beschreiben ξ^+ und ξ^- die Einzelanteile in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung. l bezeichnet die Länge des Anregungsvolumens, r dessen Radius. Die Annahme räumlicher Homogenität wird durch die Bildung eines Mittelwerts eingeführt :

$$G = \frac{1}{l} \int_0^l dx \;\; \xi(x) = 1 + \frac{r}{l} - \left(1 + \frac{r^2}{l^2} \right)^{0.5} \qquad (42)$$

Bei typischer Schichtlänge von 4cm und einem Radius von 0.02cm ergibt sich ein Geometriefaktor $G = 5 \cdot 10^{-3}$.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß IR-Photonen das Anregungsvolumen verlassen können. Dabei können die spontan erzeugten Photonen, die seitlich entweichen, gegenüber der kohärenten Emission in Vor- und Rückwärtsrichtung vernachlässigt werden. Die Zahl der Photonen dN_{ph}, die pro Zeiteinheit dt an einer Stirnfläche πr^2 entweicht, ist dann :

$$dN_{ph} = n_{ph} \cdot \pi r^2 \cdot dx \qquad (43)$$

Berücksichtigt man $dx/dt = c$ und $N_{ph} = n_{ph} \pi r^2 l$, so folgt aus (43) :

$$\frac{dn_{ph}}{dt} = n_{ph} \cdot \frac{c}{l} \qquad (44)$$

Somit ergibt sich für die Verlustrate bei Berücksichtigung von Vor- und Rückwärtsrichtung :

$$\Gamma_V = 2 \cdot \frac{c}{l} \qquad (45)$$

3.2.3.Photoionisation

Der Zusammenhang zwischen Ionisationsrate und der Laserintensität wird gegeben durch :

$$\Gamma_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\hbar\omega_L} \cdot I_L \qquad (46)$$

Dabei ist σ_{ion} der Ionisationsquerschnitt. Experimentelle Querschnitte für die Ionisation aus angeregten Zuständen liegen nicht vor. Zur Abschätzung können jedoch Querschnitte dienen, die für die Ionisation aus dem Grundzustand ermittelt worden sind. Ditchburn et.al /41/ haben den Querschnitt $\sigma(E)$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie E gemessen. Addiert man zu der Energie eines Laserphotons die Anregungsenergie des 6s-Zustands, so erhält man :

$$\sigma_{ion} = \sigma(E_{6s} + \hbar\omega_L) = 1.6 \cdot 10^{-3}\ \text{Å}^2$$

3.2.4.Laserabsorption aus Cd 5^1P

Für die Entleerung des Resonanzzustandes durch Absorption von Laserphotonen gilt:

$$\frac{dn_3}{dt} = - k_{\omega_L} \cdot \frac{I_L}{\hbar \omega_L} \qquad (47)$$

Berechnet man den Absorptionskoeffizienten nach dem klassischen Modell für den Brechungsindex (vgl.z.B./42/) und setzt für seinen spektralen Verlauf ein Lorentzprofil der Breite γ_{abs} an, so erhält man:

$$k_\omega = \frac{e^2 f}{4 \cdot \varepsilon_0 \cdot m_e \cdot c} \cdot \frac{\gamma_{abs}}{(\omega_0 - \omega_L)^2 + \gamma_{abs}^2/4} \cdot n_3 \qquad (48)$$

wobei f die entsprechende Oszillatorenstärke ist. Da der Laser nicht resonant mit einem Übergang von $5p\ ^1P_1$ zu höher liegenden Niveaus ist, gilt $\omega_0 - \omega_L >> \gamma_{abs}$. Die Übergänge mit den kleinsten Abweichungen von der Laserwellenlänge (λ_L = 3751.6 Å) sind die nach $11s\ ^1S_0$ (λ= 3723.2 Å) und $9d\ ^1D_2$ (λ= 3774.9 Å). Berücksichtigt man diese beiden Anteile, so folgt :

$$\Gamma_{abs} = \frac{e^2}{4 \cdot \varepsilon_0 \cdot m_e \cdot c \cdot \hbar \cdot \omega_L} \cdot I_L \cdot \left(\frac{f_{5p-9d}\ \gamma_{5p-9d}}{(\omega_{5p-9d} - \omega_L)^2} + \frac{f_{5p-11s}\ \gamma_{5p-11s}}{(\omega_{5p-11s} - \omega_L)^2} \right) \qquad (49)$$

3.2.5.Stoßtransfer Cd (5^1P - 5^3P)

Stoßtransfer von Anregungsenergie kann durch unterschiedliche Entstehungsmechanismen bedingt sein. Diese sind z.B. von King und Setser /43/ ausführlich beschrieben worden. Daß ein Anregungstransfer von ^1P nach ^3P stattfindet, zeigen die experimentellen Daten aus /36/ und /37/. Diese sind in Tab.3 zusammengestellt. Dabei zeigen sich Abweichungen von nahezu einer Größenordnung. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei beiden zitierten Arbeiten die Messung dieser Querschnitte lediglich als Untergrundkorrektur bei der Bestimmung von wesentlich größeren Querschnitten für den Anregungstransfer durch vielatomige Moleküle diente.

Edelgas	σ_Q / Å^2 /36/	σ_Q / Å^2 /37/	$C_6\ 10^6$ / erg Å^6
He	0.3	<0.03	0.031
Ar	1.1	0.15	0.171
Xe	-	-	1.172

Tab. 3 :
In /36/ und /37/ gemessene absolute Querschnitte σ_Q für den Anregungstransfer durch Stöße von Cd $^1P_1$ mit He und Ar. Zum Vergleich sind die in dieser Arbeit bestimmten Cd-Edelgas-Wechselwirkungskonstanten C_6 mitaufgeführt.

Zusätzlich in Tab.3 aufgenommen sind die Werte C_6 , die sich aus den in Kap.2 ermittelten Potentialparametern ε und σ für das Cd-$^1P_1$-Edelgas-Potential ergeben :

$$C_6 = 4\,\varepsilon\,\sigma^6 \qquad (50)$$

Nach /43/ gibt es für den Stoßtransfer bei schweren Atomen eine empirische Regel, die besagt, daß der Stoßquerschnitt σ_Q direkt proportional zu C_6 ist. Diese für den Stoßtransfer bei angeregten Edelgasatomen aufgestellte Regel wurde von Breckenridge /37/ auch für Querschnitte von Cd mit vielatomigen Molekülen bestätigt. Ausschlaggebend für die Größe des Anregungstransfers sind also die weitreichenden Kräfte im Ausgangszustand; die Kopplungsstärke des Ausgangszustands mit den Endzuständen bestimmt dann, in welchen Kanal die Anregungsenergie übertragen wird. Der Vergleich der Stoßquerschnitte und C_6-Werte für Cd-He und Cd-Ar (Tab.3) legt die Vermutung nahe, daß dieser Zusammenhang auch für Cd-Edelgassysteme erfüllt ist. Somit ist es möglich, mit Hilfe des hier bestimmten C_6 auch für Cd-Xe den Stoßtransferquerschnitt abzuschätzen :

$$\sigma_{Q,Xe} : \sigma_{Q,Ar} = C_{6,Xe} : C_{6,Ar} = 6.9 : 1 \qquad (51)$$

Die Rate für Stoßtransfer ergibt sich dann mittels:

$$\Gamma_Q = \sigma_Q\ \bar{v}\ N_M \qquad (52)$$

wobei $\bar{v}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner angibt.

3.2.6.Reabsorption der Resonanzstrahlung

Wichtig für die Besetzungsdichtebilanz des Resonanzzustandes ist der Abbau der Besetzung durch spontane Emission. Die hohe Oszillatorenstärke des Resonanzubergangs führt zu einer großen Rate A_{31} für die Entleerung des $^1P_1$-Niveaus. Gleichzeitig jedoch erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein spontan erzeugtes Photon noch innerhalb des Anregungsvolumens wieder absorbiert wird. Dies entspricht aber einer scheinbaren Verlängerung der Lebensdauer. Statt eines exponentiellen Abklingens der Besetzung mit $\exp(-A_{31}t)$ erhält man eine Proportionalität zu $\exp(-g \cdot A_{31}t)$. Quantitativ beschreibt also der Verdünnungsfaktor g die Verlängerung der Lebensdauer. Holstein /44/ ermittelte durch Lösung der Transportgleichung für Resonanzstrahlung explizite Ausdrücke für g bei Annahme spezieller Geometrien. Auf das hier betrachtete Anregungsvolumen trifft wegen $r \ll 1$ am ehesten die Annahme eines unendlich langen Zylinders zu. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich für g bei homogener Verbreiterung der Spektrallinie :

$$g = 1.115 \cdot (\pi k_0 r)^{-0.5} \qquad (53)$$

Dabei ist k_0 der Absorptionskoeffizient in der Linienmitte, der gemäß (48) berechnet werden kann.

In der Bilanz (33) für die Besetzungsdichte des Resonanzzustandes muß daher gA_{31} angesetzt werden. Für die Entleerung des Molekülzustandes erfolgt die Strahlungsemission optisch dünn, daher steht in (34) die ungestörte Rate $A_{41} = A_{31}$ (vgl.Kap.2.1.2.).

3.2.7.Bildung der Excimerzustände

Die Excimeremission durch freie Stoßpaare ist direkt proportional zum Produkt aus $Cd\,^1P$-Besetzungsdichte und Edelgasdichte N_M. Sie ist daher direkt mit n_{3_1} verknüpft (vgl. (18)), ihr Anteil an der Entleerung des $Cd\,^1P$-Zustands wird daher zumindest teilweise durch die geringere Reabsorption ($g \sim (\gamma_{13})^{0.5}$) bei wachsender Edelgasdichte beschrieben. Daher wird für Γ_{34} lediglich 3er-Stoß-Rekombination berücksichtigt:

$$\Gamma_{34} = k_3 \cdot N_M^2 \qquad (54)$$

wobei k_3 als 3er-Stoßkoeffizient bezeichnet wird. Die Größe des 3er-Stoßkoeffizienten für Cd-M dürfte in vergleichbarer Größenordnung wie bei Alkali-Edelgassystemen ($k_3 = 5 - 10 \cdot 10^{-32}$ $cm^6 s^{-1}$, /45/) liegen.

3.2.8. Zur Numerik

Die numerische Lösung des Ratengleichungssystems soll bei Verwendung von im Experiment benutzten Parametern $I_L(t), N_{Cd}, N_M, T$ den Vergleich mit experimentell beobachtbaren Größen wie Abklingzeiten, Intensitäten usw. ermöglichen. Dadurch ist eine überprüfung der theoretischen Beschreibung und der dort verwendeten Parameter möglich.

Wesentlich ist dabei ein realistischer Ansatz für die Zeitabhängigkeit des Laserpulses: da nicht nur die Pumprate sondern auch die Verlustraten Γ_{ion} und Γ_{abs} von der Laserintensität abhängig sind, würde der oftmals verwendete Ansatz eines Rechteckpulses diese Effekte nur unvollkommen beschreiben; besser erscheint die Annahme eines zeitlichen Verlaufs mit der Form einer Gaußkurve :

$$f(t) = \exp(-((t-t_0)/\beta)^2) \qquad (55)$$

mit $\beta = \tau_L / (2 \cdot (\ln 2)^{0.5})$, wobei τ_L die Laserpulsdauer ist. t_0 ist der Zeitpunkt maximaler Laserintensität I_{L0}. Diese ist mit der experimentellen Größe Pulsenergie E_P verknüpft :

$$I_{L0} = \frac{E_P}{\pi r^2 \beta(\pi)^{0.5}} \qquad (56)$$

Schwierig gestaltet sich die numerische Rechnung aufgrund des großen Gradienten in der Infraroterzeugung, da hier das Produkt von Besetzungs- und Photonendichte auftritt. Bei der Durchführung der Rechnungen auf der DV-Anlage TR445 des Rechenzentrums der Uni Düsseldorf wurde daher das speziell auf solche Systeme zugeschnittene Unterprogramm D02EBF des Programmpakets NAG verwendet. Dieses ermöglicht die punktweise Lösung eines Systems gekoppelter Differentialgleichungen mit automatisch angepaßter Schrittweite bei Vorgabe einer Fehlergrenze. Wurde

diese zu groß gewählt, ergaben sich oszillierende Lösungen. Daher wurde die Fehlergrenze solange verkleinert, bis das Ergebnis der Rechnungen davon unabhängig wurde.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden jeweils an entsprechender Stelle in der im folgenden vorgestellten experimentellen Untersuchung der Kinetik dargelegt und diskutiert.

3.3.Meßverfahren

Um eine experimentelle Untersuchung der Kinetik durchführen zu können, mußte der experimentelle Aufbau im Vergleich zur Potentialkurvenbestimmung durch weitere Beobachtungsmöglichkeiten ergänzt werden. Die in Fig.13 schematisch dargestellten Erweiterungen sollen nun im folgenden beschrieben werden.

3.3.1.Emission in Vorwärtsrichtung

Ein zweites Spektrometer /G22/ eröffnet die Möglichkeit, auch in Vorwärtsrichtung eine spektrale Analyse der erzeugten Strahlung durchzuführen. Dabei ist insbesondere die Unterdrückung der Pumplaserstrahlung notwendig. Es zeigte sich, daß dazu aufgrund der relativ kleinen Intensität der erzeugten Strahlung, die Selektivität des Spektrometers allein nicht ausreichte.

Zur Messung kohärenter UV-Emission wurde daher ein solarblinder Fotomultiplier /G23/ eingesetzt. Dieser hatte jedoch den Nachteil, daß auch bei der interessierenden Wellenlänge (229 nm) die Quanteneffizienz so gering war, daß hochauflösende Messungen nicht möglich waren.

Für Messungen im sichtbaren Spektralbereich λ>400nm (vgl.3.3.2) erfolgte die Unterdrückung des Pumplasers durch Verwendung eines Farbglasfilters /G24/, sodaß zur Messung ein auch im nahen UV empfindlicher Fotomultiplier /G25/ eingesetzt werden konnte.

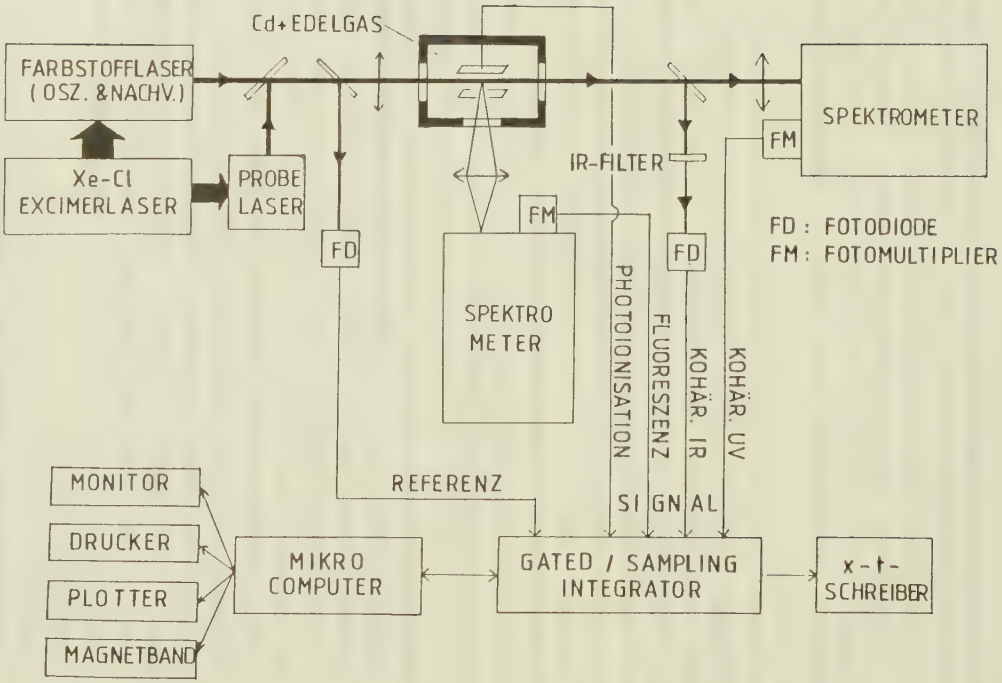

Fig. 13 :
Schema des erweiterten Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Kinetik von zwei-photonen-gepumpten Cadmium-Edelgas-Excimeren

3.3.2. Besetzung des Cd 5^1P-Zustands

Die Besetzungsdichte des Cd 5^1P-Zustands kann im Prinzip aus der Messung der Absorption auf einem von diesem Niveau ausgehenden Übergang bestimmt werden. Ein Probelaser dient zur Durchführung eines solchen Transmissionsexperiments.

Dazu kann man den Übergang $5p\ ^1P_1 \rightarrow 7s\ ^1S_0$ (λ= 515.5 nm) ausnutzen. Als Probelaser /G26/ wurde ein Farbstofflaser in Littman-Geometrie verwendet. Der Resonatoraufbau war dabei weitgehend identisch mit dem in /46/ beschriebenen. Durch Auskopplung von etwa 10 % der Excimerlaserstrahlung wurde der Probelaser synchron mit dem als Primärlichtquelle benutzten Farbstofflaser gepumpt. Mit dem Farbstoff Coumarin 307 gelöst in Äthanol wurden Pulsenergien von 0.1 mJ bei Pulsdauern von 6ns und einer spektralen Breite von 0.08 Å erzielt. Dabei wurde der apparative Aufbau so ausgelegt, daß Pump- und Probelaserpulse synchron waren (gemessen mit Oszilloskop /G27/). Besonders vorteilhaft erwies sich der Aufbau in Littman-Geometrie in der Einfachheit der Justierung und deren Langzeitstabilität. Bei der Justierung wurde insbesondere auf die Strahlqualität Wert gelegt, sie wurde durch die Verwendung einer Lochblende weiter verbessert.

Pump- und Probelaser wurden mittels eines dielektrischen Spiegels /G28/ zusammengeführt. Dieser besitzt unter 45° bei 375 nm eine Transmission, im sichtbaren Spektralbereich eine Reflektion von jeweils 90%. Die Probelaserstrahlung wurde mittels einer Linse (f=30cm) in die Cd-Zelle fokussiert; die Position der Linse wurde derart gewählt, daß die Strahltaillen von Pump- und Probelaser zusammenfielen. Die Kollinearität beider Laserstrahlen wurde durch Justierblenden (Φ 0.2mm) gewährleistet, die vor und hinter der Cd-Zelle angebracht wurden. Die Richtung des Probelaserstrahls konnte dazu durch definierte Verkippung des dielektrischen und eines Al-Umlenkspiegels variiert werden. Dabei wurde die Justierung objektiv durch Registrierung des auf das Spektrometer in Vorwärtsrichtung auftreffenden Signals überprüft.

Zur Kontrolle der Probelaser-Leistung während der Messung wurden mittels einer Glasscheibe etwa 10% der Strahlung ausgeblendet und fortlaufend mit einer Fotodiode /G29/ registriert. Die Wellenlängenverstimmung des Probelasers wurde mittels eines Schrittmotors vom Mikroprozessor vorgenommen, die Kalibrierung der Schrittweiten erfolgte mittels des Fluoreszenzspektrometers durch Vergleich mit Cd-Fluoreszenzlinien.

3.3.3. Ionisation

Durch die Messung der im Anregungsvolumen erzeugten Ladungsträgermenge kann die Rate für Photoionisation gemessen werden. Dazu diente ein Elektrodenpaar, das von oben durch den Plexiglasdeckel so in die Cd-Zelle eingeführt werden konnte, daß das Anregungsvolumen sich zwischen den Platten (rechteckige Plattengeometrie: 3cm lang, 2cm breit, Plattenabstand 0.5cm) befand.

Für die Messung wird an das Elektrodenpaar eine Spannung angelegt, und die während eines Pulses erzeugte Ladungsträgermenge mittels des Box-Car-Integrators /G8/ gemessen. Um elektrische Störungen möglichst gering zu halten, wurde als Spannungsversorgung die Reihenschaltung einer variablen Zahl von 9V-Batterien verwendet. Es zeigte sich (vgl.3.4.), daß quantitative Messungen nur bei kleinen Edelgasdrucken möglich waren; zur Bestimmung dieser Drücke wurde ein Kompressionsmanometer /G30/ verwendet.

3.3.4. Zeitliches Abklingen der Fluoreszenz

Zur Untersuchung der Kinetik des Systems sind insbesondere die Messung von Abklingkurven und die Bestimmung der zeitlichen Korrelation einzelner Signale nützlich. Dazu fand ein mikroprozessorgesteuertes schnelles Samplingsystem Anwendung, das ausführlich in /47/ beschrieben ist (vgl.auch Anh.B). Dieses dient zur punktweisen Abtastung der Zeitabhängigkeit reproduzierbarer Signale, wobei durch direkte Digitalisierung der Meßwerte auch bei kleinen Repetitionsraten eine zuverlässige Messung moglich ist. Aufgrund seiner quarzgenauen Festlegung ist im gesamten Meßbereich (0-5000ns) der absolute Fehler des Meßzeit-

punkts <0.5ns. Die Samplingzeit wird durch den Typ des verwendeten Samplingkopfes /G31/ auf 350ps festgelegt.

Zur Feststellung der zeitlichen Korrelation nacheinander aufgenommener Signale wurde als Zeitmarke jeweils der Laserpuls aufgenommen. Dabei wurde vorausgesetzt, daß der Triggerzeitpunkt konstant bleibt. Um dies zu gewährleisten, wurde das Triggersignal mittels einer schnellen Fotodiode /G32/ (Anstiegszeit 0.5ns) durch den Pumplaserstrahl erzeugt. Kontrollmessungen ergaben, daß die maximale Verschiebung des Triggerzeitpunkts durch Abnahme der Laserintensität 0.5ns betrug.

Thermische Effekte im Nachweissystem führten über längere Zeit zu einer Drift des Signalnullpunkts. Daher wurde bei jeder Einzelmessung der Nullpunkt bestimmt, indem das Signal vor Eintreffen des Laserpulses registriert wurde. Als Detektor für zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen wurde wiederum der Fotomultiplier /G5/ benutzt. Dieser besitzt eine Anstiegszeit von 2ns.

Anstelle der Digitalisierung des vom Box-Car-Integrators aufbereiteten Signals, konnte es wahlweise mit einem x-t-Schreiber /G33/ direkt ausgegeben werden. Dies wurde bei der Messung von Fluoreszenzübersichtsspektren ausgenutzt. Dabei wurde das Spektrometer mittels dessen interner Scanelektronik kontinuierlich durchgestimmt. Dieses Verfahren hat gegenüber der punktweisen Abtastung durch den Mikroprozessor den Vorteil, daß eine Übersicht über die auftretenden Fluoreszenzlinien in kürzerer Meßzeit gewonnen werden kann.

3.4.Ergebnisse für Cd-He

Ziel der Experimente ist es, zu überprüfen, ob die in 3.2. gegebene quantitative Beschreibung der Reaktionskinetik mittels eines Ratengleichungssystems zutreffend ist, sodaß daraus Aussagen über die Abhängigkeit der Excimererzeugung von Systemparametern wie Teilchendichten und Laserintensität gewonnen werden können. Die Untersuchungsergebnisse werden ausführlich am System Cd-He vorgestellt und diskutiert. Die Resultate für Cd-Ar und Cd-Xe sind in 3.5 zusammengestellt.

3.4.1.Anregungsfunktionen für stimulierte 1040nm-Emission und 229nm-Fluoreszenz

Die Rate für Zwei-Photonen-Absorption ist maximal, wenn die Einstrahlung des Pumplasers zwei-photonen-resonant erfolgt. Daher ist eine exakte Abstimmung des Lasers auf die Zwei-Photonen-Resonanz erforderlich. Als Kriterium für die optimale Einstellung der Laserwellenlänge diente dabei die Maximierung der Resonanzfluoreszenz (Cd $5^1P - 5^1S$, λ=229nm). Da jedoch die Größe des Fluoreszenzsignals abhängig ist von der Justierung des Fluoreszenzstrahlengangs und der Position des Spektrometers, wurde zunächst die Grobabstimmung auf die Zwei-Photonen-Resonanz anhand des in Vorwärtsrichtung erzeugten, mit dem Laser kollinearen Infrarotsignals (Cd $6^1S - 5^1P$) durchgefuhrt. Dazu wurde die Infrarot-Anregungsfunktion aufgenommen, d.i. die Abhängigkeit der erzeugten Intensität von der Pumplaser-wellenlänge (vgl.Fig.14). Bei der zum maximalen IR-Signal gehörigen Laserwellenlänge wurde sodann der Fluoreszenz-strahlengang justiert und das Fluoreszenz-Anregungsspektrum registriert. Das Maximum dieser Anregungsfunktion gibt dann die Position der Zwei-Photonen-Resonanz an. Die Genauigkeit der Abstimmung ist durch die minimale Schrittweite der Schrittmotor-steuerung des Lasers gegeben. Diese ist mit 0.02 Å klein im Vergleich zur Bandbreite des Lasers (0.15 Å).

Die in Fig.14 dargestellten, simultan aufgenommenen Anregungsfunktionen für das Infrarotsignal und die Resonanz-fluoreszenz zeigen deutliche Unterschiede. Die IR-Anregungsfunktion besitzt eine größere Halbwertsbreite und ein Minimum bei der Wellenlänge, bei der die Resonanzfluoreszenz

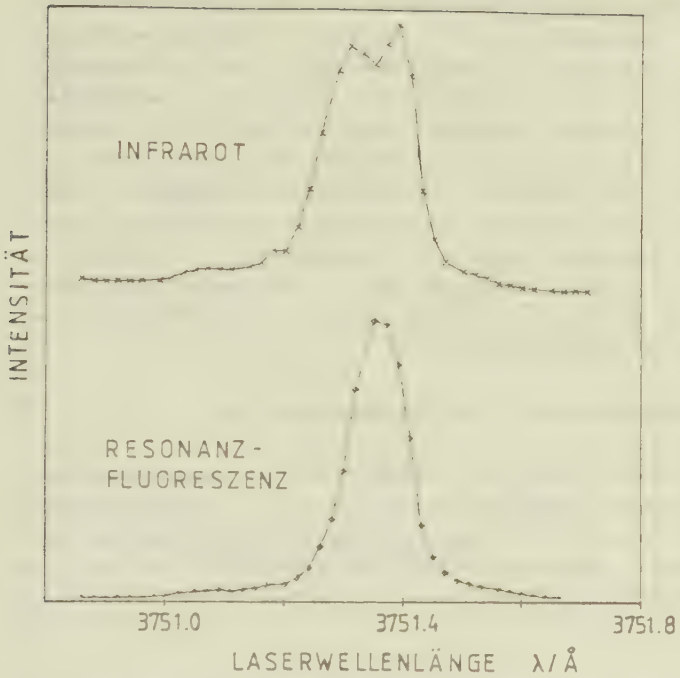

Fig. 14 :
Simultan aufgenommene Anregungsfunktionen für das kohärente Infrarot-Signal in Vorwärtsrichtung und die Resonanzfluoreszenz bei Anregung in der Nähe der Zwei-Photonen-Resonanz Cd 5s $^1S_0$ -> 6s $^1S_0$.
$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}
Edelgas : Helium $p_{He} = 300$ Torr

maximal wird. Die Breite der Fluoreszenz-Anregungsfunktion entspricht dagegen der Laserbandbreite. Diese Unterschiede resultieren daraus, daß zur IR-Erzeugung neben der zum Pumpprozeß gehörigen verstärkten spontanen Emission auch parametrische Erzeugung beiträgt. Diese erfahrt aufgrund einer erhöhten nichtlinearen Suszeptibilität in der Nähe des Zwei-Photonen-übergangs eine resonante Überhohung. Bei exakter Abstimmung auf die Resonanz kommt es jedoch zur Absorption der

parametrisch erzeugten UV-Komponente, die bei festfrequenter IR-Komponente (vgl./18/) dann mit der Einphotonenresonanz $5^1S_0 \rightarrow 5^1P$ zusammenfällt. Diese Absorption der UV-Komponente führt dann zu einer Reduktion in dem daran gekoppelten, parametrisch erzeugten IR-Signal. Die IR-Intensität bei exakter Abstimmung auf die Zwei-Photonen-Resonanz ist daher im Wesentlichen durch verstärkte spontane Emission gegeben. Diese Interpretation wird auch durch eine numerische Rechnung basierend auf der semiklassischen Theorie in stationärer Störungsnäherung bis zur dritten Ordnung bestätigt /48/. Im folgenden kann daher das kohärente IR-Signal als relatives Maß für die Effizienz der Zwei-Photonen-Absorption dienen.

3.4.2.He-Druck-Abhängigkeit der Besetzungsdichten

Die Excimerbildung ist abhängig von der Heliumteilchendichte; bei freien Stoßpaaren besteht direkte Proportionalität, bei 3er-Stoß-Rekombination sogar ein quadratischer Zusammenhang. Die Auswirkungen, die eine Erhöhung des Fremdgasdruckes auf die Effizienz des Pumpprozesses haben, sind daher von besonderer Bedeutung.

Zur Untersuchung dieser Effekte wurde die IR-Intensität und die Resonanzfluoreszenz bei Abstimmung auf die Zwei-Photonen-Resonanz in Abhängigkeit vom Heliumdruck gemessen. Die Resultate sind in Fig.15 a),b) dargestellt. Obwohl die Fluoreszenzmessung mit relativ großen Spaltbreiten (0.4 mm) erfolgte und somit das Integral über die Intensität der Linie liefert, ist die gemessene Resonanzfluoreszenz jedoch nicht direkt ein Maß für die Besetzungsdichte des Resonanzzustandes, da die Fluoreszenz zwischen Anregungsvolumen und Austrittsfenster reabsorbiert wird. Der Absorptionskoeffizient k_ω ist nach (48) über die Linienbreite abhängig von der Fremdgasdichte. Daher ist eine Korrektur der Meßwerte unter Berücksichtigung der fremdgasdichteabhängigen Transmission notwendig. Diese kann unter Annahme von Voigtprofilen sowohl für die Fluoreszenz als auch für den Absorptionskoeffizienten, sowie durch Abschatzung der Schichtdicke berechnet werden (vgl. Anh.D). Die korrigierten Werte für die Resonanzfluoreszenz sind in Fig.15 c) dargestellt.

Fig. 15 :

Zwei-photonen-resonantes Pumpen des Cadmium-$^1P_1$-Resonanzzustands bei Variation des Heliumdrucks

a) stimuliert erzeugtes IR-Signal Cd $6^1S \rightarrow 5^1P$ (1040nm)

b) gemessene Resonanzfluoreszenz Cd $5^1P \rightarrow 5^1S$ (229nm)

c) Resonanzfluoreszenz mit Reabsorptionskorrektur

x , o , Δ : Meßwerte —— : Rechnung mit Ratengleichungssystem

$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}

3.4.2.1.Zwei-Photonen-Absorption

Aufschlüsse über die Abhängigkeit der Rate für Zwei-Photonen-Absorption gibt das durch verstärkte spontane Emission erzeugte IR-Signal. Dieses zeigt bei wachsendem Heliumdruck zunächst einen exponentiellen Anstieg, der dann in ein Sättigungsverhalten übergeht. Eine mögliche Ursache für das Anwachsen des IR-Signals mit steigendem He-Druck könnte darin begründet liegen, daß mit wachsender He-Teilchendichte das untere Niveau des IR-Übergangs schneller entleert wird. Dadurch kann Besetzungsinversion über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden, sodaß die Gesamtverstärkung zunimmt. Die numerische Lösung des Ratengleichungssystems ergab jedoch, daß dieser Effekt bei einer Erhöhung des Heliumdrucks von 100 auf 750 Torr maximal eine Steigerung des IR-Signals um 10% bewirken würde. Gemessen wurde aber ein Anstieg auf 6fache Größe. Diese Zunahme kann dann aber nur über eine ausgeprägte Abhängigkeit der Zwei-Photonen-Absorption von der Fremdgasdichte erklärt werden.

Dies ist nicht möglich mit der nach (38) berechneten Rate für Zwei-Photonen-Absorption Γ_P. Diese zeigt lediglich über die Breite γ_{12} des Zwei-Photonen-Übergangs eine Abhängigkeit von der Fremdgasdichte. Da jedoch die Laserbandbreite γ_L sehr viel großer als γ_{12} ist ($\gamma_L = 2 \cdot 10^{11} s^{-1}$, $\gamma_{12} = 7 \cdot 10^{9} s^{-1}$ homogene Breite bei p_{He} = 100 Torr), kann dieser Einfluß vernachlässigt werden.

Dies legt die Vermutung nahe, daß neben der direkten Zwei-Photonen-Absorption i->f ein Stufenprozeß i->r,r->f stattfindet /49/,/50/. Dabei sind für die Absorption die Linienprofile P_{fr} und P_{ri} der Übergänge zum Zwischenniveau r ausschlaggebend. Die Rate fur diese schrittweise Zwei-Photonen-Absorption ist dann nach /49/ proportional zu Produkten $P_{ri}(\omega_{fr})\, P_{fr}(\omega_L)$ bzw. $P_{fr}(\omega_{ri})\, P_{ri}(\omega_L)$, wobei der Proportionalitätsfaktor bei stationärer Beschreibung abhängig ist von den Entleerungsraten des Zwischenniveaus. Da bei den vorliegenden Messungen weder die Bedingung der Stationarität erfüllt ist, noch ausreichende Informationen über die Linienprofile vorliegen - insbesondere muß aufgrund geringerer Resonanzabweichungen neben dem Resonanzzustand auch der 5^3P-Zustand als Zwischenniveau berücksichtigt werden - , wurde die Fremdgasdichte-Abhängigkeit der Rate für

Zwei-Photonen-Absorption semiempirisch beschrieben durch :

$$\Gamma_P^* = \Gamma_P + k_P \cdot N_{He}^2 \qquad (57)$$

Dabei wird Γ_P nach (38) berechnet. Die quadratische Abhängigkeit des Stufenprozesses ergibt sich aus den Produkten der Linienprofile, wobei berücksichtigt wird, daß außerhalb der Resonanzen für jedes Profil eine direkte Proportionalität zu N_{He} besteht. Physikalisch ist die N_{He}^2-Abhängigkeit durch stoßinduzierte Absorption zweier Photonen bedingt. Die Absorptionswahrscheinlichkeit ist dann proportional N_{He}^2.

Die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors k_P erfolgte durch numerische Lösung des Ratengleichungssystems, wobei im Bereich von 100 bis 750 Torr eine Anpassung der p_{He}-Abhängigkeit von theoretisch berechneten und gemessenen IR-Intensitäten vorgenommen wurde. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die IR-Intensität proportional ist zum Integral über die Photonendichte $\int n_{ph} \cdot dt$. Als Ergebnis der Rechnungen ergab sich bei $I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2:

$$k_P = 6.5 \cdot 10^{-30} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$$

Die mit diesem Wert berechnete Heliumdruckabhängigkeit ist in Fig.15 a) dargestellt, wobei $\Gamma_P = 4.46\ 10^7 \text{s}^{-1}$ ($I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2) ist.

Das Sättigungsverhalten in der IR-Erzeugung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Zwei-Photonen-Absorptionsrate zur Entleerungsrate des Resonanzzustandes mit steigendem Heliumdruck großer wird; die zu langsame Entleerung des Resonanzzustands führt dann zu einem "ground-state-bottleneck" für den IR-Übergang, wodurch ein weiteres exponentielles Anwachsen der IR-Intensität verhindert wird. Die Modellrechnungen ergeben zudem bei den verwendeten Versuchsbedingungen eine deutliche Entleerung des Grundzustands (für p_{He}=300 Torr zum Zeitpunkt maximaler Laserintensität ca.30%).

Die berechneten absoluten IR-Leistungen (1-4 kW) sind jedoch deutlich großer als die in /18/ unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen (100 W). Dieser Unterschied muß insbesondere auf die bei den Rechnungen vernachlässigte Inhomogenität des Laser- und

IR-Feldes im Anregungsvolumen zurückgeführt werden. Bei verstärkter spontaner Emission ergeben sich aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Verstärkung von der Schichtlänge bereits zu frühen Zeiten hohe IR-Intensitäten an den Enden des Anregungsvolumens. Der damit verbundene Abbau der Überbesetzung führt dann zu einer Reduktion der Gesamtverstärkung. Die ebenfalls vernachlässigte radiale Verteilung der Anregung führt zudem zu wesentlich kleineren Verstärkungen an den seitlichen Rändern des Volumens.

3.4.2.2.Cd 5^1P-Besetzung

Die in Fig.15 c) dargestellten korrigierten Meßwerte für die Gesamtresonanzfluoreszenz können als Maß für die He-Druck-Abhängigkeit der Besetzungsdichte im Resonanzzustand dienen. Es zeigt sich, daß die Besetzung nicht mit steigender Fremdgasdichte stetig anwächst, sondern ein Maximum durchläuft, obwohl die Zwei-Photonen-Absorption größer wird. Dies kann auf ein Anwachsen der Verlustprozesse (Laserabsorption, Stoßtransfer) zurückgeführt werden, bei denen die Proportionalität zur Fremdgasdichte auch bei höheren Fremdgasdrucken bestehen bleibt, während die Zwei-Photonen-Absorption in Sättigung übergeht.

Fig.15 c) zeigt die berechnete p_{He}-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität $I_{Ges}(N_{He}) \sim g(N_{He}) \cdot \int n_3(t)\,dt$, wobei $g(N_{He})$ der durch (53) bestimmte Verdünnungsfaktor ist. Bei der Rechnung wurden zudem experimentell bestimmte Raten für die Entleerung des Resonanzzustandes benutzt (vgl.3.4.3.). Die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist konsistent mit dem zuvor gemachten theoretischen Ansatz (57) der Teilchendichteabhängigkeit der Zwei-Photonen-Absorptionsrate.

Ebenfalls gute Übereinstimmung besteht zwischen der mit Hilfe des Ratengleichungssystems berechneten und der gemessenen Zeitabhängigkeit der Cd 5^1P-Besetzung (Fig.16). Als Maß für die Besetzungsdichte diente dabei die zeitaufgelöste Resonanzfluoreszenz. Als Zeitmarke zur Korrelation von rechnerischer und experimenteller Zeitskala diente dabei das Maximum des Laserpulses.

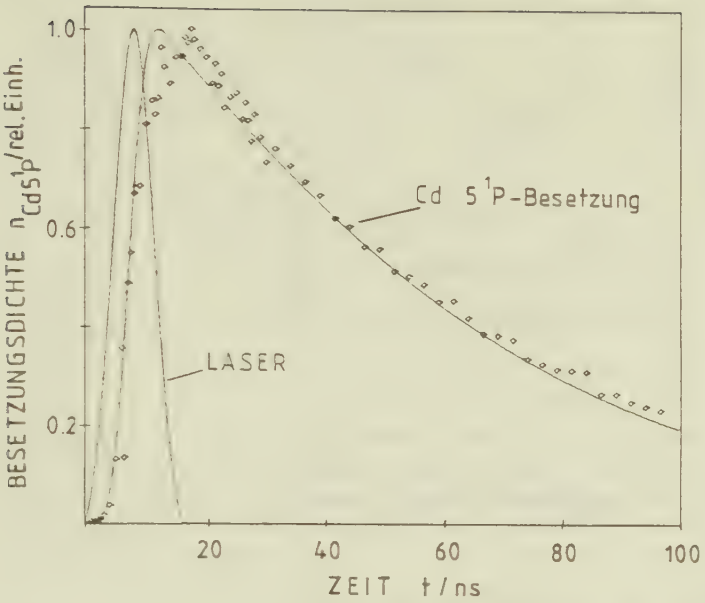

Fig. 16 :
Zeitabhängigkeit der Cd 5^1P-Besetzung
—— : Rechnung mit Ratengleichungssystem
◇ : gemessene Resonanzfluoreszenz Cd 5^1P -> 5^1S
Zeitskalen korreliert anhand des Maximums des Laserpulses.
$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}
$P_{He} = 300$ Torr

In Fig.17 ist die Fremdgasdichteabhängigkeit der Excimerfluoreszenz dargestellt. Dazu wurde die Fluoreszenzintensität im Linienflügel bei 232nm gemessen und normiert auf die korrigierte Gesamtresonanzfluoreszenz (vgl.Anh.D). Bei doppeltlogarithmischer Darstellung ergibt sich in guter Näherung eine Gerade mit der Steigung 1. Dies zeigt, daß aufgrund der geringen Potentialtiefe für Cd $^1P_1$-He die Excimeremission nur zu einem geringen Teil durch gebundene Moleküle bedingt ist, sodaß die Fluoreszenz im Linienflugel fast ausschließlich durch freie Stoßpaare erfolgt. Daher wurde bei den Rechnungen k_3=0 gewählt.

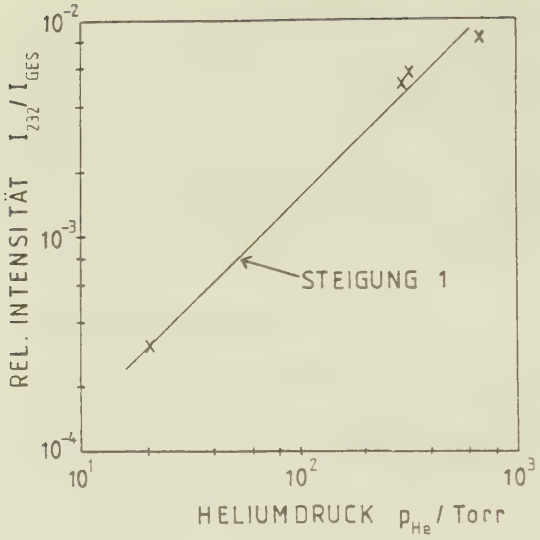

Fig. 17 :
Abhängigkeit der Cd-He-Excimerfluoreszenz vom Heliumdruck
Gemessenenes Signal bei λ= 232 nm normiert auf die integrierte Resonanzfluoreszenz
$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}

Die absolute Größe der Gesamtbesetzung des Resonanzzustandes konnte mit Hilfe einer Absorptionsmessung direkt abgeschätzt werden. Dazu wurde die Transmission des Probelasers in der Umgebung der Cd-Resonanz $5p\ ^1P_1 \rightarrow 7s\ ^1S_0$ (λ = 5154.6 Å) gemessen (s.Schema in Fig.18). Um Umbesetzungen durch den Probelaser zu vermeiden, wurde dazu dessen Leistung mit Hilfe von Graufiltern auf ca. 1W reduziert. Die transmittierte Intensität bei Verstimmung des Probelasers wurde in aufeinanderfolgenden Messungen aufgenommen, wobei der Pumplaser einmal zwei-photonen-resonant und dann off-resonant betrieben wurde. Nach Glättung der Meßkurven ergibt sich aus dem Quotienten dieser Messungen die Transmissionskurve in Fig.19.

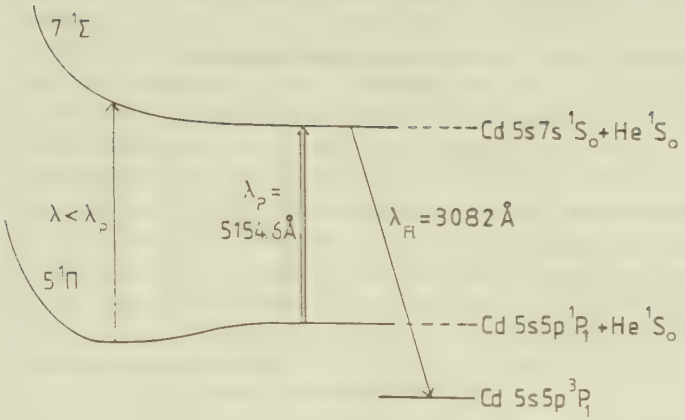

Fig. 18 :
Zur Messung der Besetzungsdichte des Cd 5^1P-Resonanzzustands mit Hilfe eines Transmissionsexperiments

Die Transmissionsfunktion ist stark asymmetrisch, der minimale Wert der Transmission beträgt 85 % bei λ_P= 5154.6 Å. Um apparative Effekte auszuschließen, z.B. zufällige starke Änderungen der Probelaserintensität oder der optischen Tiefe, wurde zum Vergleich die Fluoreszenz aus dem Endzustand der Absorption auf dem Übergang $7s\ ^1S_0 \rightarrow 5p\ ^3P_1$ (λ= 3082 Å) bei unabgeschwächtem Laser gemessen (vgl.Fig.19). Diese Fluoreszenzanregungsfunktion zeigt das gleiche asymmetrische Verhalten wie die Transmissionskurve, sodaß apparative Effekte weitgehend ausgeschlossen werden können. Die starke Asymmetrie mit einer vergleichsweise großen Absorption bei kurzeren Wellenlangen legt die Vermutung nahe, daß an der Absorption zu einem großen Teil auch freie Stoßpaare beteiligt sind, wobei Übergänge aus dem attraktiven Teil des Π-Potentials des 5^1P-Zustands in das stark repulsive Σ Potential des 7^1S-Zustands stattfinden (vgl.Fig.18).

Die Bestimmung der Besetzung des Resonanzzustandes erfolgte durch eine vergleichende Berechnung der wellenlangenabhangigen Transmission des Probelasers. Dazu wurde für den Absorptionskoeffizienten ein Voigtprofil angesetzt (vgl. Anh.D)

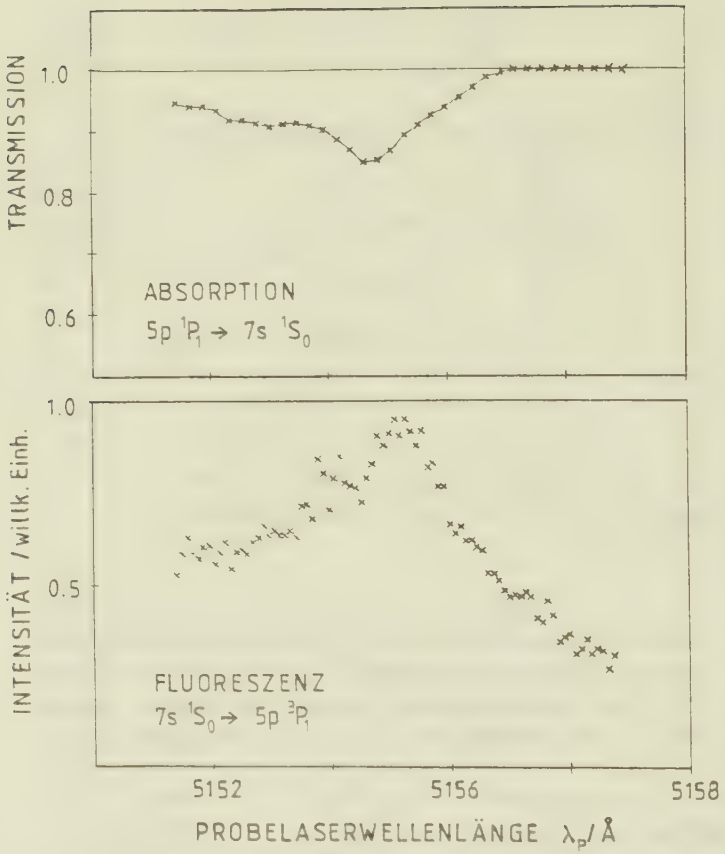

Fig. 19 :

Transmittiertes Signal und Fluoreszenz Cd 7^1S -> 5^3P (308nm) bei Verstimmung des Probelasers in der Umgebung des Übergangs Cd 5^1P -> 7^1S (λ = 5154.6 Å)

Pumplaser : abgestimmt auf Zwei-Photonen-Resonanz

Cd 5^1S -> 6^1S ; $I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2

$N_{Cd} = 7.7 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} , $N_{He} = 7.3 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}

und die Gesamttransmission des Probelasers jeweils durch Integration über die Linienbreite (0.1 Å) des Probelasers bei Variation dessen Wellenlänge berechnet, wobei eine Schichtlänge von 4cm angenommen wurde. Aufgrund der starken Asymmetrie, die durch ein Voigtprofil nicht beschrieben wird, wurde als Vergleichsgröße die über den gemessenen Wellenlängenbereich integrierte Gesamtabsorption verwendet. Der Vergleich von Messung und Rechnung ergibt eine Besetzungsdichte des Resonanzzustandes von $4.9 \cdot 10^{14} cm^{-3}$ bei einer Cadmium-Teilchendichte von $N_{Cd} = 7.3 \cdot 10^{16} cm^{-3}$. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Transmission nur während der Laserpulsdauer gemessen wird. Die Messung liefert daher die mittlere Besetzungsdichte während der Laserpulsdauer.

Berechnet man unter den Versuchsbedingungen mit Hilfe des Ratengleichungssystems die zeitabhängige Besetzung des Resonanzzustandes, so erhält man als mittlere Besetzungsdichte während der Laserpulsdauer einen Wert von $1.6 \cdot 10^{16} cm^{-3}$. Diese Diskrepanz zwischen theoretischem und experimentellen Wert durfte ihre Ursache in der Ungenauigkeit der Transmissionsmessung haben. Mögliche Fehlerursachen sind :

1)Die Justierung von Pump- und Probelaserstrahl erfolgte mittels Blenden vor und hinter der Zelle, während der Messung mußten diese Blenden entfernt werden. Die Kollinearität der Strahlen konnte daher während der Messung nicht überprüft werden.

2)Unterschiedliche Strahltaillen von Pumplaser (200µm) und Probelaser (240µm) können zu einer Überstrahlung des Anregungsvolumens führen, was bei der Transmissionsmessung wie eine verminderte Absorption wirkt.

3)Die Synchronizität beider Laser wurde mittels eines Oszillokops mit einer Genauigkeit von 1ns überprüft. Eine zeitliche Verschiebung des Probelasers zu kleineren Zeiten hat eine Reduktion der Absorption zur Folge (vgl.Fig.16).

3.4.3. Querschnitte für Verlustprozesse

Verlustprozesse führen zu einem Transfer von Anregungsenergie aus dem Resonanzzustand Cd 5^1P und dem während des Pumpens besetzten 6^1S-Zustand in andere zum Teil hochliegende Zustände. Dokumentiert wird das Auftreten solcher Verlustprozesse durch die aus diesen Zuständen stammende Fluoreszenz. Fig.20 zeigt ein für Cd-He ($N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16} cm^{-3}$, $p_{He} = 300$ Torr) aufgenommenes Fluoreszenzübersichtsspektrum. Sämtliche dort auf-

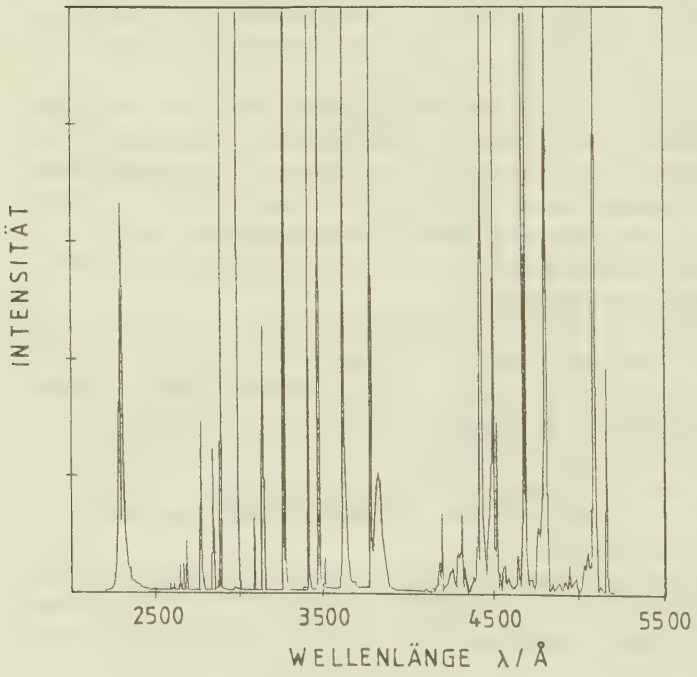

Fig. 20 :
Fluoreszenzübersichtsspektrum bei Anregung auf der Zwei-Photonen-Resonanz Cd $5^1S \rightarrow 6^1S$
$I_L = 2.2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}
Edelgas : Helium ; $p_{He} = 750$ Torr

Wellenlänge / Å	Cd-Übergang von	nach
2270	$4d^{10}\ 5p^2\ ^3P$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
2288	$5s\ 5p\ ^1P_1$	$5s^2\ ^1S_0$
2580	$5s\ 8d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
2602	$5s\ 9d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
2639	$5s\ 7d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_0$
2660	$5s\ 8d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_2$
2677	$5s\ 7d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
2764	$5s\ 7d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_2$
2775	$5s\ 8s\ ^3S_1$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
2837	$5s\ 6d\ ^3P$	$5s\ 5p\ ^3P_0$
2868	$5s\ 8s\ ^3S_1$	$5s\ 5p\ ^3P_2$
2881	$5s\ 6d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
2981	$5s\ 6d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_2$
3080	$5s\ 7s\ ^3S_1$	$5s\ 5p\ ^3P_0$
3082	$5s\ 7s\ ^1S_0$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
3133	$5s\ 7s\ ^3S_1$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
3261	$5s\ 5p\ ^3P_1$	$5s^2\ ^1S_0$
3403	$5s\ 5d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_0$
3466,3468	$5s\ 5d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
3500	$5s\ 5d\ ^1D_2$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
3610,3612,3614	$5s\ 5d\ ^3D$	$5s\ 5p\ ^3P_2$
4415	$5s\ 6s\ ^1S_0$	$5s\ 5p\ ^3P_1$
4662	$5s\ 6d\ ^1D_2$	$5s\ 5p\ ^1P_1$
4678,4800,5086	$5s\ 6s\ ^3S_1$	$5s\ 5p\ ^3P$
5155	$5s\ 7s\ ^1S_0$	$5s\ 5p\ ^1P_1$

Tab. 4 :
Identifizierung von in Fluoreszenz gemessenen Spektrallinien mit Cd-Übergängen

tretenden Linien konnten als Cd-Fluoreszenzubergänge identifiziert werden (vgl.Tab.4). Ausgangsniveaus für diese Übergänge sind im wesentlichen Zustände im Triplettsystem. Dies schließt jedoch die Besetzung hochliegender Singlettzustände nicht aus, jedoch liegen entsprechende Übergänge im Singlettsystem im Infraroten (Endzustand $5p\ ^1P$) bzw. im Vakuum-UV (Endzustand $5s\ ^1S$) und können daher hier nicht nachgewiesen werden. Fluoreszenz aus dem autoionisierenden Zustand $Cd\ 4d^{10}\ 5p^2\ ^3P$ ($\lambda = 2270$ Å) weist insbesondere auf das Auftreten von Photoionisation hin. Jedoch müssen auch die Absorption von Laserstrahlung aus dem Resonanzzustand und direkter Singlett-Triplett-Stoßtransfer berücksichtigt werden, wie die folgenden Untersuchungen ergaben.

3.4.3.1.Photoionisation

Ziel der Ionisationsmessung ist, die Größenordnung des Verlustes von Anregungsenergie durch Photoionisation aus dem 6s-Zustand abzuschätzen. Dadurch wird ein Vergleich mit dem aus der Messung von Ditchburn /41/ gewonnenen Querschnitt möglich.

Die Bestimmung der absoluten Größe der Photoionisation erfolgte durch Messung der bei zwei-photonen-resonanter Anregung erzeugten Ladungsträgermenge. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle im Anregungsvolumen entstehenden Ladungen zu den Meßelektroden gelangen und nicht schon vorzeitig rekombinieren. Die charakteristischen Zeiten sind abhängig von der Plattenspannung, von der Edelgasdichte und über die Zahl der erzeugten Ladungsträger von der Cd-Teilchendichte. Der für eine quantitative Messung geeignete Parametersatz wurde durch experimentelle Bestimmung der Q_{ion}-U_C-Kennlinien bei Variation der Teilchendichten ermittelt, wobei Q_{ion} die vom Box-Car-Integrator registrierte Ladung, U_C die angelegte Spannung bedeutet.

Fig.21 zeigt zwei bei unterschiedlichen Cd-Teilchendichten aufgenommene Kennlinien. Bei $N_{Cd}=8\cdot10^{15}cm^{-3}$ ist ein Anwachsen der registrierten Ladung mit der Plattenspannung zu erkennen; dies bedeutet, daß die angelegte Spannung nicht ausreichend für ein quantitatives Absaugen der Ladungsträger aus dem Anregungs-

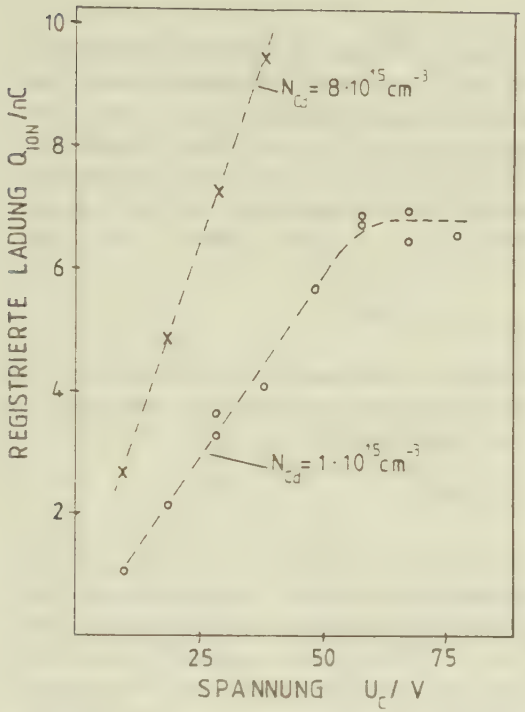

Fig. 21 :
Messung der durch Photoionisation erzeugten Ladung bei Variation der an den Meßelektroden angelegten Spannung

$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $p_{He} = 0.2$ Torr

volumen ist. Bei kleinerer Cd-Dichte ($N_{Cd} = 10^{15} cm^{-3}$) dagegen erfolgt der Übergang in ein Plateau; dies kann so interpretiert werden, daß alle Ladungen zu den Elektroden gelangen. Dieses Plateau kann jedoch bei erreichbaren Plattenspannungen von maximal 90 V nur für kleine Heliumdichten ($p_{He} < 0.4$ Torr) beobachtet werden, Q_{ion} ist dann in diesem Bereich unabhängig vom Heliumdruck.

Die quantitative Messung der Ionisation erfolgte dann bei P_{He}= 0.25 Torr, n_{Cd}= $1 \cdot 10^{15} cm^{-3}$ und einer Plattenspannung von 77 V. Die vom Integrator registrierte Ladung betrug 7 nC. Bei einem zylindrischen Volumen mit r=0.02 cm und l=4 cm entspricht dies einer Ladungsdichte von $8.8 \cdot 10^{12} cm^{-3}$, d.h. 0.9 % der Grundzustandsatome werden ionisiert. Durch Vergleich mit der Lösung des Ratengleichungssystems, ergibt sich damit für den Ionisationsquerschnitt :

$$\sigma_{ion} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^2$$

Dieser Wert stimmt gut überein mit dem nach /41/ abgeschätzten Querschnitt ($1.56 \cdot 10^{-3}$ Å^2) trotz der Unsicherheit in den bei der Auswertung benötigten Größen (Anregungsvolumen, N_{Cd}).

3.4.3.2.Laserabsorption

Die Besetzung der hochangeregten Zustände kann nicht allein auf dem Umweg über Photoionisation erfolgen: Vergleicht man die simultanen Anregungsfunktionen für Ionisation und Fluoreszenz auf dem Übergang Cd 8s $^3S_1$-> 5p $^3P_1$ (Fig.22), so zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Während die Anregungsfunktion für die Ionisation deutlich breiter als die Laserbandbreite (< 0.2 Å) ist, besitzt die 278nm-Fluoreszenzanregungsfunktion eine weitgehende Ähnlichkeit mit derjenigen der 229nm-Resonanzfluoreszenz (vgl.Fig.14). Daraus kann geschlossen werden, daß an der Fluoreszenzemission aus hochangeregten Zuständen Ionisation nur einen geringen Anteil besitzt, sondern daß die Besetzung des Resonanzzustandes ausschlaggebend ist. Dies deutet auf Laserabsorption aus dem Resonanzzustand hin.

Erfolgt die Besetzung hochangeregter Zustände durch Laserabsorption aus dem ^1P-Zustand, so sind nur Niveaus erreichbar, für deren Termenergie E gilt: $E < E_{5p\,^1P} + \hbar\omega_L$. Diese maximale Termenergie entspricht bei Fluoreszenzübergängen nach 5p ^3P einer kürzesten Wellenlänge λ_{min} = 2485 Å. Im Experiment (vgl.Fig.23) ist eine solche Grenzwellenlänge nicht eindeutig nachweisbar, da im kritischen Wellenlängenbereich 2450 - 2500 Å die Intensität von Linienfluoreszenz und Emission im weiten roten Flügel der Resonanzlinie von vergleichbarer Größenordnung sind. Bei Laser-

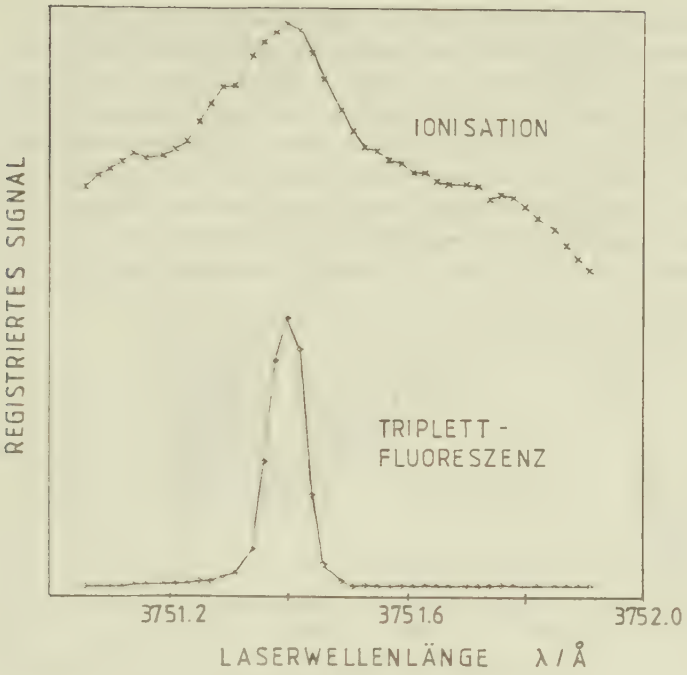

Fig. 22 :
Simultane Anregungsfunktionen für das Ionisationssignal und der auf dem Übergang Cd $8^3S \rightarrow 5^3P$ ($\lambda = 2775$ Å) registrierten Fluoreszenz bei Anregung in der Nähe der Zwei-Photonen-Resonanz Cd $5^1S \rightarrow 6^1S$
$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}
$P_{He} = 20$ Torr

absorption aus dem repulsiven $^1\Sigma^+$-Ast des 5p ^{1}P-Potentials (vgl.Fig.2) ist zudem die Verschiebung der Grenze zu kürzeren Wellenlangen möglich; bei Gleichgewichtsbesetzung liegt diese Verschiebung in der Größenordnung der thermischen Energie, bei deren Berucksichtigung folgt eine Grenzwellenlange von 2450 Å. Insgesamt zeigt die Existenz einer solchen Grenzwellenlange, daß die Besetzung der hochliegenden Zustände hauptsächlich durch Laserabsorption erfolgt. Dies schließt aber nicht aus, daß daran auch Photoionisation beteiligt ist.

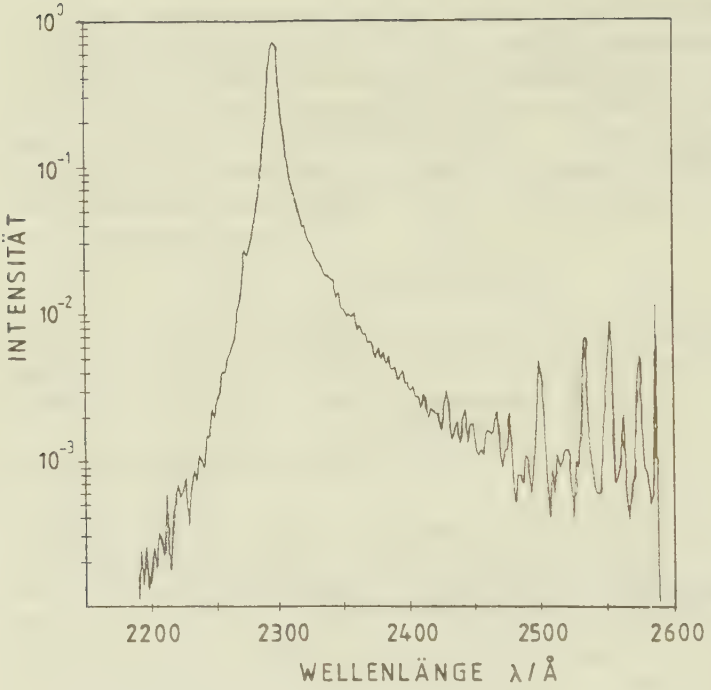

Fig. 23 :
Cd-He-Excimerfluoreszenz im roten Flügel der Resonanzlinie Cd $5^1P \rightarrow 5^1S$ ($\lambda = 2288$ Å) mit überlagerter Linienfluoreszenz aus hochangeregten Zuständen bei zwei-photonen-resonanter Anregung Cd $5^1S \rightarrow 6^1S$
$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}
$p_{He} = 315$ Torr

Bei der numerischen Lösung des Ratengleichungssystems wurde die nach (49) berechnete Rate für Laserabsorption verwendet, da damit die He-Dichteabhängigkeit der Cd^1P-Besetzung rechnerisch reproduziert werden konnte. Setzt man $\Gamma_{abs} = k_{abs} \cdot N_{He}$, so gilt bei $I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 :

$$k_{abs} = 5.7 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$

Messungen der zeitaufgelösten Linienfluoreszenz zeigen, daß durch Laserabsorption eine Besetzung des Cd5^3P-Zustands erzeugt wird. In Fig.24 ist als Beispiel die gemessene Zeitabhangigkeit der Fluoreszenz auf dem Übergang Cd 5d $^3D_2$-> 5p $^3P_1$ dargestellt. Diese Messung zeigt, daß zwischen den Maxima des Laserpulses und der Fluoreszenz eine deutliche Zeitdifferenz auftritt. Solche Differenzen wurden bei allen Fluoreszenzlinien festgestellt (vgl.Tab.5). Die wachsende Verzögerung des Fluoreszenzmaximums mit kleiner werdender Termenergie zeigt, daß die Besetzung der

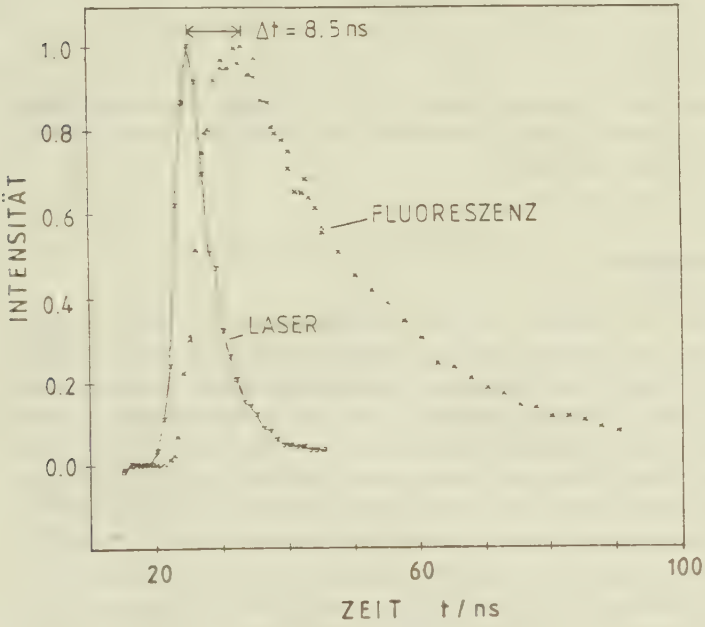

Fig. 24 :
Messung der zeitlichen Verzögerung der Fluoreszenz Cd 5^3D -> 5^3P (λ =3466 Å) relativ zum Laserpuls
$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}
p_{He} = 315 Torr

Wellenlänge / Å	Termenergie des Ausgangszustands / cm^{-1}	Δt / ns
2981	65359	6.0
3466	59498	8.5
4800	51484	10.5
3261	30656	12.5

Tab. 5 :

Zeitverzögerung zwischen dem Maximum des Laserpulses und maximaler Fluoreszenzintensität verschiedener Cd-Spektrallinien

tiefliegenden 5p ^{3}P-Zustände zum Teil durch einen Kaskadenprozeß erfolgt, nachdem primär hochangeregte Niveaus durch Laserabsorption besetzt wurden.

3.4.3.3.Stoßtransfer

Eine direkte Messung der durch Stoßtransfer 6s ^{1}S -> ^{3}S bzw. 5p ^{1}P -> ^{3}P übertragenen Anregungsenergie durch Auswertung der Fluoreszenzintensität aus den Triplettzuständen ist nicht möglich, da Photoionisation und Laserabsorption einen wesentlichen Besetzungsmechanismus für diese darstellen. Eine Abschätzung der Stoßraten kann jedoch aus dem Abklingverhalten der Fluoreszenzintensität auf dem Übergang 6s $^1S_0$-> 5p $^3P_1$ (λ = 441 nm) und dem Resonanzübergang 5p $^1P_1$-> 5s $^1S_0$ (λ = 229 nm) gewonnen werden. Da der Linienkern der Resonanzfluoreszenz zwischen Anregungsvolumen und Austrittsfenster absorbiert wird, erfolgt die Messung im nahen Linienflügel. Eine Kontrollmessung im fernen, optisch dünnen Linienflügel ($\Delta\lambda$ >10 Å) ergab, daß der Einfluß der Absorption auf das Zeitverhalten der so gemessenen Fluoreszenz vernachlässigbar war, und diese daher direkt als Maß für die zeitliche Variation der Besetzung des Resonanzzustandes dienen kann.

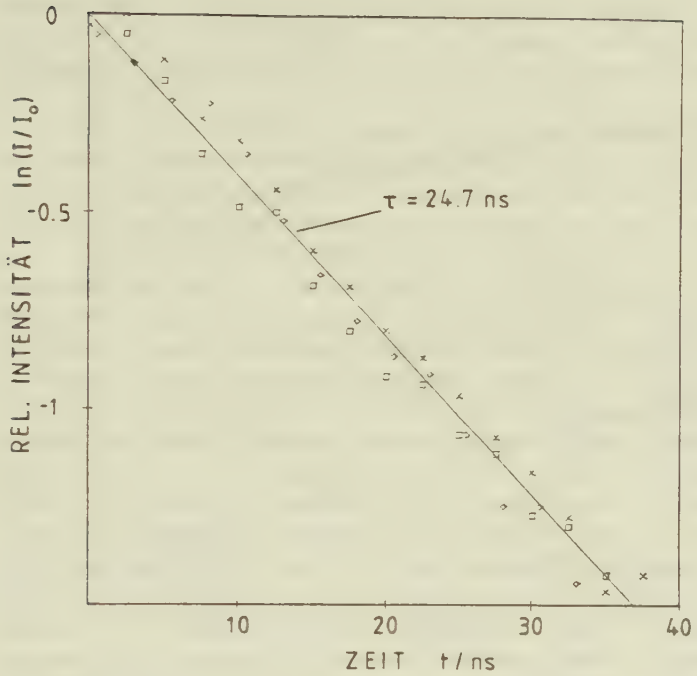

Fig. 25 :

Logarithmische Darstellung der Abklingkurve der 441nm-Fluoreszenz (Cd $6^1S \rightarrow 5^3P$)

× : p_{He} = 105 Torr
◇ : p_{He} = 340 Torr
□ : p_{He} = 720 Torr

Fig.25 zeigt das Abklingen der 441nm-Fluoreszenz, aufgenommen bei drei verschiedenen Heliumdrucken (105, 340 und 720 Torr). Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist keine Variation der Abklingzeit von der Heliumdichte festzustellen. Dies bedeutet, daß Stoßtransfer als Entleerungsmechanismus für den $6s\ ^1S_0$-Zustand im Vergleich zu Strahlungsprozessen vernachlässigt werden kann. Die Lebensdauer beträgt $\tau = (24.6 \pm 1.9)$ ns. Im Vergleich mit Meßdaten anderer Autoren (29 ± 0.5) ns /51/ und (31 ± 1.5) ns /52/ ist die hier gemessene Lebensdauer kleiner. Da jedoch keine

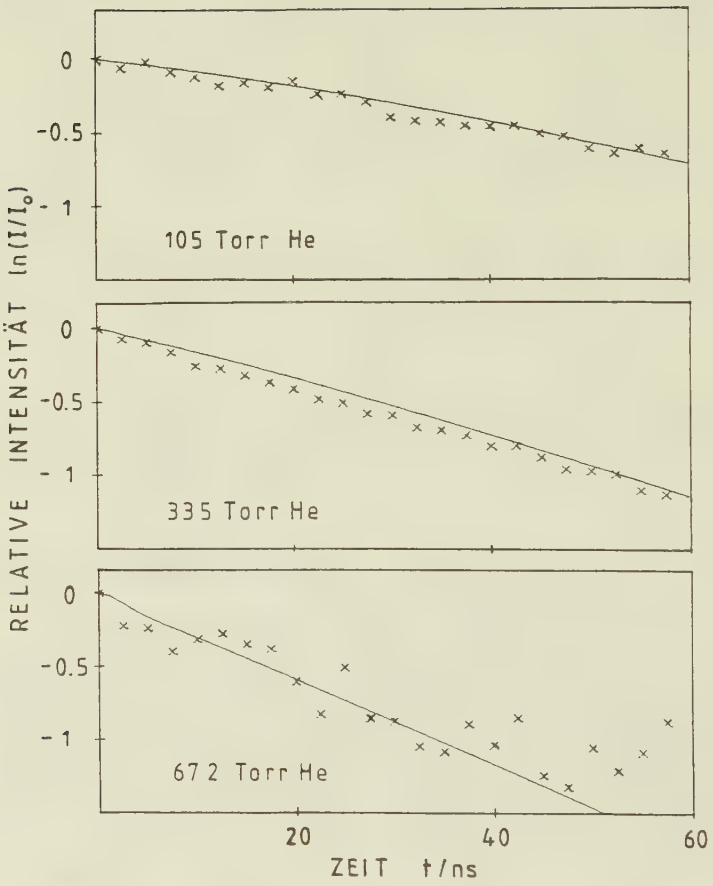

Fig. 26 :

Logarithmische Darstellung der Abklingkurve der 229nm-Resonanzfluoreszenz (Cd $5^1P \rightarrow 5^1S$)

× : Meßwerte —— : Berechnung mit Ratengleichungssystem

$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}

Abhängigkeit von der Heliumteilchendichte festgestellt werden konnte, kann Stoßtransfer als Ursache dieser Verkürzung ausgeschlossen werden.

Für den $^1P \rightarrow {}^3P$-Stoßtransfer ist eine direkte Analyse des Abklingens der Resonanzfluoreszenz nicht möglich, da nicht nur der Stoßtransfer sondern auch die Verlängerung der Lebensdauer durch Strahlungseinfang abhängig von der Heliumteilchendichte ist. Zudem erfolgt eine Nachlieferung von Anregungsenergie durch spontane Emission auf dem IR-übergang $6s\ ^1S_0 \rightarrow 5p\ ^1P_1$. Für den Vedünnungsfaktor gilt nach (53): $g \sim (\gamma_{31})^{0.5}$, wobei die homogene Linienbreite proportional zur Heliumdichte ist. Die Rate für Stoßtransfer hingegen ist direkt proportional zu N_{He}. Daher können aus Messungen bei verschiedenen Heliumdrücken diese Effekte separiert werden. Fig.26 zeigt bei drei verschiedenen Heliumdrücken aufgenommene Abklingkurven. Die Bestimmung der Raten für spontane Emission und Stoßtransfer wurde durch numerische Losung des Ratengleichungssystems vorgenommen. Um eine Anpassung von Theorie und Experiment erreichen zu können, mußte das nach (53) berechnete g mit einem teilchendichteunabhängigen Faktor 2.9 (typ. g = 0.0195 bei p_{He}=105 Torr) multipliziert werden. Diese Abweichung kann von der Unsicherheit in den bei der Berechnung von g benutzten Größen (Schichtradius, Cd-Teilchendichte, Linienbreite) herrühren. Mit diesem modifizierten g und einem Querschnitt fur Stoßtransfer σ_Q=0.104 $Å^2$ ergaben sich die in Fig.26 dargestellten theoretischen Abklingkurven. Das hier bestimmte σ_Q liegt zwischen den aus der Literatur bekannten Daten 0.3 $Å^2$ /36/ und 0.03 $Å^2$ /37/.

Aus Rechnungen bei typischen Parametern ($I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2, $N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}, p_{He}=300 Torr) wurde der Besetzungsverlust und dessen Aufteilung auf die Einzelprozesse berechnet. Für Zeiten, die groß gegenüber der Laserpulsdauer sind (verwendet: 120ns) ergibt sich für die Gesamtbesetzung der durch Verlustprozesse angeregten Zustände $1 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} (zum Vergleich : maximale Besetzung des Resonanzzustands : $1.56 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}) und die anteiligen Verluste ν_Q, ν_{ion}, ν_{abs} durch Stoßtransfer, Photoionisation und Laserabsorption:

$$\nu_Q : \nu_{ion} : \nu_{abs} = 71 : 13 : 16$$

Das Übergewicht des Stoßtransfers rührt daher, daß Ionisation und Laserabsorption zeitlich begrenzt nur während der Laserpulsdauer erfolgen. Für stimulierte Excimeremission ist jedoch die maximale Besetzung des Cd^1P-Zustands ausschlaggebend, die während des Laserpulses erreicht wird. Zu diesen Zeiten dominieren die Verluste durch Ionisation und Laserabsorption (Gesamtverlust: $3.1 \cdot 10^{15} cm^{-3}$):

$$v_Q : v_{ion} : v_{abs} = 20 : 36 : 44$$

3.4.4.Einfluß der Pumpintensität

Eine Erhöhung der Laserintensität hat eine vergrößerte Zwei-Photonen-Absorptionsrate zur Folge und kann daher zu einer erhöhten Pumpeffizienz führen. Diese ist jedoch nicht notwendig mit einer größeren Besetzung des Resonanzzustandes verbunden, da intensitätsabhängige Verlustprozesse (Photoionisation, Laserabsorption) zu einem erhöhten Transfer von Anregungsenergie führen bei gleichzeitiger Sättigung der Anregung durch Entleerung des Grundzustands. Die Rechnung ($N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16} cm^{-3}$, $p_{He} = 300$ Torr) mit um 50% erhöhter Pumpintensität ($3 \cdot 10^8$ W/cm^2 statt $2 \cdot 10^8$ W/cm^2) ergab ein Anwachsen dieser Verluste um einen Faktor 2.3, während die Cd^1P-Besetzungsdichte sich lediglich um 20% erhöht.

Da die bisherigen Messungen bereits bei maximal verfügbarer Pumpleistung durchgefuhrt wurden, wurde zur Erzielung höherer Pumpintensitäten eine stärkere Fokussierung vorgenommen (Brennweite der fok. Linse : f=20 cm statt f=50 cm bisher). Im Fluoreszenzübersichtspektrum war eine deutliche Erhöhung der Intensität der Übergänge aus hochliegenden Zuständen festzustellen, zudem konnten einige zusätzliche Linien nachgewiesen werden (vgl.Tab.6). Dies zeigt, daß ein großer Teil der in das System zusätzlich eingebrachten Anregungsintensität durch Verlustprozesse für die Besetzung des Resonanzzustandes verloren geht.

Wellenlänge / Å	Cd-Übergang	
	von	nach
2329	$4d^{10}\ 5p^{2}\ {}^{3}P$	$5s\ 5p\ {}^{3}P_{2}$
2491	$5s\ 9d\ {}^{3}D$	$5s\ 5p\ {}^{3}P_{0}$
2525	$5s\ 9d\ {}^{3}D$	$5s\ 5p\ {}^{3}P_{1}$
2545	$5s\ 8d\ {}^{3}D$	$5s\ 5p\ {}^{3}P_{0}$
2566	$5s\ 10d\ {}^{3}D$	$5s\ 5p\ {}^{3}P_{2}$
2629	$5s\ 9s\ {}^{3}S_{1}$	$5s\ 5p\ {}^{3}P_{1}$
2713	$5s\ 9s\ {}^{3}S_{1}$	$5s\ 5p\ {}^{3}P_{2}$
2734	$5s\ 8s\ {}^{3}S_{1}$	$5s\ 5p\ {}^{3}P_{0}$
2758	$5s\ 8s\ {}^{1}S_{0}$	$5s\ 5p\ {}^{3}P_{1}$
4307	$5s\ 8s\ {}^{1}S_{0}$	$5s\ 5p\ {}^{1}P_{1}$
4662	$5s\ 6d\ {}^{1}D$	$5s\ 5p\ {}^{1}P_{1}$

Tab. 6 :

Bei starker Fokussierung (f = 20 cm) zusätzliche, eindeutig nachweisbare Fluoreszenzlinien und deren Identifizierung mit atomaren Cd-Übergängen

Zu einer qualitativen Analyse sind in Tab.7 Fluoreszenzintensitäten zusammengestellt, die auf dem Resonanzübergang und dem Triplettübergang $5d\ {}^{3}D \rightarrow 5p\ {}^{3}P_{1}$ (λ = 361 nm) bei Variation der Fokussierung gemessen worden sind. Zusätzlich wurde zudem die Fluoreszenz ohne fokussierende Linse gemessen. Dabei kann die Intensität der Resonanzfluoreszenz für die Pumpeffizienz, die der Triplettfluoreszenz für die Größe der Verlustrate als Maß angesehen werden. Die Reduktion der Resonanzfluoreszenz bei stärkerer Fokussierung ist auf das kleinere zur Abbildung gebrachte Anregungsvolumen zurückzuführen. Doch auch wenn man diesen Effekt berücksichtigt (für f=20cm ist bei einem konfokalen Parameter von ca. 3cm das abgebildete Anregungsvolumen ca. 1/5 desjenigen für f=50cm), so ist das Anwachsen der Triplett-

f^{-1} / m^{-1}	I(229nm)	$\frac{I(361nm)}{I(229nm)}$
0	0.056	0.07
2	1.000	1.00
5	0.360	8.03

Tab. 7 :

Bei Variation der Fokussierung gemessene relative Fluoreszenzintensitäten auf dem Resonanzübergang (λ = 229 nm) und dem Triplettübergang Cd 5s 5d ^3D -> 5s 5p $^3P_2$ (λ = 361 nm) als Maß für die Variation von Pumpeffizienz und Verlustprozessen mit der Laserintensität ($N_{Cd} = 4.5 \cdot 10^{16} cm^{-3}$, p_{He} = 750 Torr)

fluoreszenz deutlich stärker als das der Resonanzfluoreszenz. Eine Vergrößerung der Anregungsintensität führt demnach zu einer deutlichen Vergrößerung des Anteils der Anregungsenergie, die durch Verlustprozesse verloren geht.

3.5.Ergebnisse für Cd-Ar und Cd-Xe

Im folgenden werden die Meßergebnisse für Cd-Ar und Cd-Xe kurz zusammengefaßt. Dabei lag das Schwergewicht der Untersuchungen auf der Edelgasdichteabhängigkeit der Besetzung des Cd-$^1P_1$-Resonanzzustands. Aufgrund des hohen Streulichtuntergrunds (vgl.2.2.2) und kleinen Fluoreszenzintensitäten bei höheren Edelgasdrucken war die Bestimmung teilchendichteabhängiger Raten aus zeitaufgelosten Fluoreszenzmessungen nicht möglich. Bei der Berechnung des Pumpprozesses mit Hilfe des Ratengleichungssystems wurden daher abgeschätzte Querschnitte unter Verwendung der Ergebnisse für Cd-He verwendet. Im Einzelnen wurde dabei für den ^1P->^3P-Stoßtransfer die C_6-Abhängigkeit (vgl.3.2.5) des Querschnittes benutzt, die Laserabsorption über die größere Linienbreite der beteiligten Übergänge abgeschätzt und für Photoionisation der gleiche Wert übernommen. Die Koeffizienten für Molekulbildung durch 3er-Stoß-Rekombination wurden in Analogie zu Literaturdaten für Alkali-Edelgassysteme gewählt (vgl.3.2.7).

In Fig.27 und 28 sind die Ergebnisse von Emissionsmessungen bei Variation des Edelgasdrucks zusammengestellt. Es wurden gemessen: das stimuliert erzeugte IR-Signal $6s\ ^1S_0$ -> $5p\ ^1P_1$, das in Vorwärtsrichtung erzeugte kohärente Signal und die Resonanzfluoreszenz jeweils bei 229nm ($5p\ ^1P_1$ -> $5s\ ^1S_0$). Dabei ist bei den dargestellten Meßwerten für die Resonanzfluoreszenz bereits jeweils die Reabsorptionskorrektur (Anh.D) durchgeführt worden.

Die Kohärenz des in Vorwärtsrichtung erzeugten Signals ($I_L = 2.2 \cdot 10^8 W/cm^2$, $N_{Cd} = 7.3 \cdot 10^{16} cm^{-3}$, $p_{Ar} = 1070$ Torr) wurde anhand der Richtcharakteristik der Emission überprüft. Dazu wurde das Signal in Abhängigkeit von der Breite des Eintrittsspalts des Spektrometers gemessen. Dabei ergab sich der für gebündelte Strahlung typische Befund, daß die Spaltbreite bis zu einem kritischen Wert (1mm) verkleinert werden konnte, ohne daß eine Reduktion der gemessenen Intensität auftrat. Zur Kontrolle wurde diese Messung unter gleichen Bedingungen sowohl mit der Pumplaserstrahlung - mit dem gleichen Ergebnis wie für die Strahlung bei 229nm - und für ein typisches Fluoreszenzsignal durchgeführt; bei letzterem ergab sich für Spaltbreiten von 0.1-3mm eine lineare Abhängigkeit der registrierten Intensität.

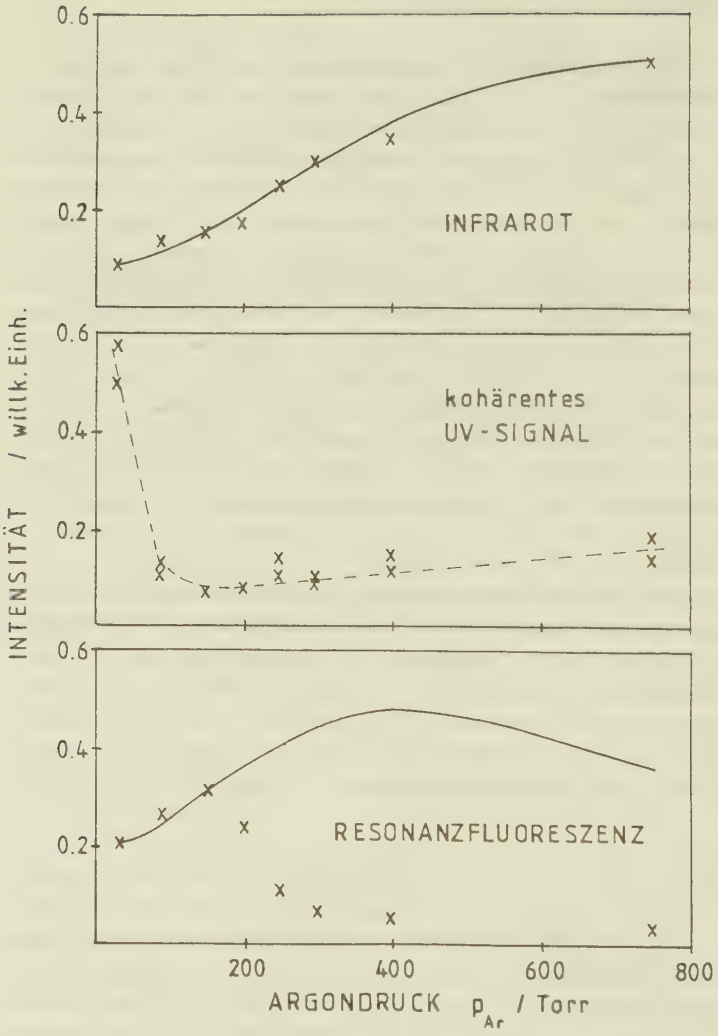

Fig. 27 :

Zwei-photonen-resonantes Pumpen des Cadmium $^1P_1$-Resonanzzustandes bei Variation des Argondrucks

x : Meßwerte —— : Berechnung mit Ratengleichungssystem

$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 3.9 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}

Die Auswertung der Abhängigkeit des IR-Signals vom Ar- und Xe-Druck erfolgte wie bei Cd-He mit einem quadratischen Ansatz (57) für die Pumprate. Mit

$$k_P^{Ar} = 9.3 \cdot 10^{-30}\ cm^6 s^{-1}$$

$$k_P^{Xe} = 1.3 \cdot 10^{-29}\ cm^6 s^{-1}$$

für $I_L = 2 \cdot 10^8 W/cm^2$ war eine Anpassung von berechneter und gemessenen Edelgasdichteabhhängigkeit der IR-Intensität möglich.

Die unter gleichen Bedingungen berechnete Cd-$^1P_1$-Besetzungsdichte kann jedoch nicht die gemessene Edelgasdruckabhängigkeit der Resonanzfluoreszenz erklären :

Mit Argon wurde bei kleinen Drücken (p_{Ar}<150) ein Anstieg der Resonanzfluoreszenz beobachtet, der noch in guter Näherung von der Rechnung reproduziert wird (vgl.Fig.27). Die starke Abnahme bei großen Ar-Drucken kann, auch bei Annahme größerer Querschnitte für Verlustprozesse als abgeschätzt, rechnerisch nicht reproduziert werden. Dieses Ergebnis kann nur durch einen zusätzlichen im Ratengleichungssystem nicht berücksichtigten Verlustterm hervorgerufen werden, der zu einer Verminderung der $^1P_1$-Besetzungsdichte führt. Die Besetzungsrate nimmt gemäß der wachsenden IR-Intensität (Cd $6s^1S \rightarrow 5p^1P$) weiterhin zu. Für die Fluoreszenz aus hochliegenden Triplettzuständen, die durch Laserabsorption gepumpt werden, und die Resonanzfluoreszenz wurde gleichstarke Abnahme bei Ar-Drucken oberhalb 150 Torr beobachtet. Dies zeigt, daß eine Entleerung von $^1P_1$ wahrend des Laserpulses stattfindet.

Ein möglicher Mechanismus ist stimulierte Emission in der Umgebung des Resonanzübergangs. Fur diese Interpretation spricht das Anwachsen der in Vorwartsrichtung gemessenen koharenten UV-Strahlung $5p^1P_1 \rightarrow 5s^1S_0$ oberhalb 150 Torr Ar. Sie wird unterstützt durch die Berechnung der Besetzungsdichten mit Hilfe des Ratengleichungssystems. Dabei wurde festgestellt, daß bei einem Ar-Druck im Bereich 250 - 300 Torr während des Laserpulses Gleichbesetzung zwischen Resonanz- und Grundzustand erreicht wird. Die damit verbundene Entleerung des Resonanzzustandes durch stimulierte Emission auf dem Resonanzubergang war jedoch bei Aufstellung des Ratengleichungssystems nicht berücksichtigt worden.

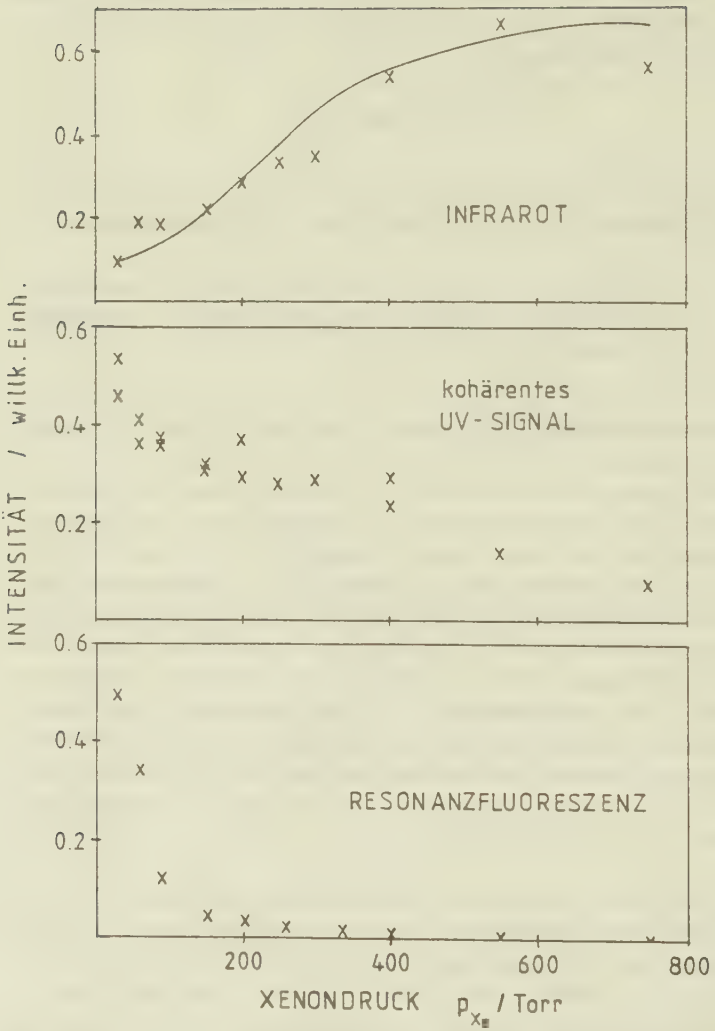

Fig. 28 :

Zwei-photonen-resonantes Pumpen des Cadmium $^1P_1$-Resonanzzustandes bei Variation des Xenondrucks

x : Meßwerte —— : Berechnung mit Ratengleichungssystem

$I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2 , $N_{Cd} = 3.9 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}

Die erhöhte kohärente UV-Emission bei kleinen Ar-Drücken wird versuchsweise durch parametrische Erzeugung erklärt, wobei die Reduktion des Signals mit wachsendem Druck durch die Zerstörung der Phasenanpassung verursacht sein kann. Dabei kann das Mismatch durch den Ar-druckabhängigen Brechungsindex wie auch durch makroskopische Dichtefluktuationen (vgl.2.2.2) zustande kommen.

Für Cd-Xe wurde bereits bei kleinen Xenondrücken (30-60 Torr) eine starke Reduktion der Resonanzfluoreszenz gemessen. Anders als mit Argon durchläuft das in Vorwärtsrichtung registrierte Signal jedoch kein Minimum, es wird aber die Abnahme der Intensität mit wachsendem Xenondruck ab 60 Torr merklich schwächer. Auch hier könnte stimulierte Emission auf dem Resonanzübergang als Ursache angesehen werden. Gleichbesetzung zwischen Resonanz- und Grundzustand wird bei Cd-Xe bereits für einen Xenondruck < 150 Torr berechnet. Das Fehlen des Wiederanstiegs des kohärenten UV-Signals ist möglicherweise durch stimulierte Emission auf den Excimerübergängen bedingt. Aus dem Ratengleichungssystem ergibt sich bei 30 Torr Xe für die Cd^1P_1-Besetzung $2.9 \cdot 10^{15} cm^{-3}$ und damit für das Produkt $N_{Cd^1P} \cdot N_{Xe} = 1.3 \cdot 10^{33} cm^{-6}$. Für den Verstärkungskoeffizienten im Maximum der Excimerbande erhält man damit eine Größenordnung von $10^{-3} cm^{-1}$. Bei 400 Torr He erhält man dagegen auf ähnliche Weise bereits einen Verstärkungskoeffizienten von ca. $0.05\ cm^{-1}$. Mit einer Schichtlänge von 4 cm erhält man damit eine Verstärkung von 20%. Leider war jedoch wegen der geringen Nachweisempfindlichkeit mit dem solar-blinden Multiplier (Quanteneffizienz $<10^{-4}$ für $\lambda>230$ nm) eine detaillierte Profilanalyse nicht möglich.

4.Cd 5^1P-Edelgasexcimere als Laser ?

Im Hintergrund der vorliegenden Arbeit stand die Frage, ob Gruppe II-Schwermetall-^1P-Edelgasexcimere als Verstärkermedien im ultravioletten Spektralbereich geeignet sind, wobei als Beispiel Cd 5^1P-(He,Ar,Xe)-Excimere untersucht wurden.

Aufgrund der kleinen molekularen Verstärkungskoeffizienten für Cd-He und Cd-Ar ist deren Anwendungsmöglichkeit als Lasermedium unwahrscheinlich. Günstig erscheint dagegen Cd-Xe, bei dem Excimeremission in einer Bande bei 250nm beobachtet wurde. Für Lasertätigkeit jedoch ist eine effiziente Anregung notwendig.

Der hier vorgeschlagene indirekte optische Pumpprozeß besitzt aber für eine technische Anwendung einen zu geringen Wirkungsgrad bei der Umsetzung von elektrischer Energie in Strahlung; denn die für eine effiziente Zwei-Photonen-Absorption notwendige exakte Abstimmung auf die Resonanz ist nur mit einem frequenzverstimmbaren Laser möglich, wobei zusätzlich hohe Spitzenleistungen erforderlich sind.

Ob jedoch durch Pumpen mittels Gasentladung Nettoverstarkung erzielt werden kann, erscheint fraglich. Denn durch diesen Pumpmechanismus wird nicht nur der Cd 5^1P-Zustand gepumpt, sondern in erster Linie die energetisch tieferliegenden Cd 5^3P-Niveaus. Dann ist jedoch mit dem Auftreten von "upper-state-absorption" zu rechnen, die insbesondere das Erreichen hoher Leistungsdichten auf dem Excimerübergang verhindern dürften.

Zusammenfassung

Gegenstand der Arbeit war die experimentelle Untersuchung von Excimeren des Typs Gruppe II-Schwermetallatom im $^1P_1$-Resonanzzustand bei Wechselwirkung mit Edelgasen im $^1S_0$-Grundzustand. Charakteristisch für Metalldampfexcimere ist aufgrund ihrer schwachen Bindung (<10kT) ein kleiner Verstärkungskoeffizient pro angeregtem Atom. Sie sind wegen dieser Speicherwirkung bei gleichzeitiger homogener Verbreiterung potentielle Kandidaten für die Erzeugung bzw. Verstärkung kurzer Laserpulse mit hoher Leistungsdichte.

Ziel dieser Arbeit war die experimentelle Ermittlung bisher fehlender Informationen, die eine Beurteilung der Eignung von Schwermetall-Edelgasexcimeren als Lasermedien im ultravioletten Spektralbereich (190 - 250 nm) erlauben. Dabei lagen die Akzente auf der Bestimmung der Wechselwirkungspotentiale, die die Größe des Verstärkungskoeffizienten pro angeregtem Atom festlegen, und der Untersuchung der Reaktionskinetik, d.h. sämtlicher Prozesse, die zwischen primärer Anregung und Excimeremission ablaufen.

Die Untersuchungen wurden am Beispiel des Cd-Resonanzübergangs $5p\ ^1P_1 \rightarrow 5s\ ^1S_0$ (λ = 229 nm) bei Wechselwirkung mit He, Ar und Xe $M\ ^1S_0$ durchgeführt. Excimeremission erfolgt dann auf dem zugehörigen $^1\Sigma \rightarrow {}^1O^+$-Übergang im roten Flügel der Resonanzlinie (230 - 250 nm). Hohe Pumpeffizienz bei großer Selektivität konnte durch Verwendung einer indirekten optischen Anregung mittels zwei-photonen-resonanter Absorption $5s\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ ^1S_0$ von intensiver gepulster Farbstofflaserstrahlung (λ_L=375 nm) und nachfolgender stimulierter Emission $6s\ ^1S_0 \rightarrow 5p\ ^1P_1$ (λ = 1040 nm) erzielt werden.

Primärlichtquelle war ein Excimerlaser-gepumptes Farbstofflasersystem (Oszillator/Nachverstärker, typisch E_L= 2.5 mJ, τ_L= 6 ns). Für die Erzeugung homogener Cd-Edelgasgemische mit hohen Teilchendichten (max. $N_{Cd}= 10^{17}\ cm^{-3}$, $N_M= 5 \cdot 10^{19}\ cm^{-3}$) wurde eine heizbare Edelstahlzelle mit gekühlten Fenstern entwickelt, die mittels eines ständig angeschlossenen Vakuum-Gasverteilersystems die bequeme Variation von Edelgasart und

-druck erlaubte. Nach spektraler Zerlegung durch Spektrometer erfolgte die Registrierung von erzeugter Fluoreszenz unter 90° und kohärentem Signal in Vorwärtsrichtung entweder zeitintegriert mittels Box-Car-Technik oder zeitaufgelöst mittels eines mikroprozessor-gesteuerten schnellen Sampling-Systems (Auflösung <0.5 ns). Dieses Mikroprozessorsystem diente zudem der Steuerung des gesamten Experiments sowie der Meßwerterfassung.

Zur Bestimmung der Cd-Edelgas-Potentiale wurde das Fluoreszenzprofil im roten Flügel der Cd-Resonanzlinie zeitintegriert gemessen. Es wurde beobachtet, daß für Cd-He eine leichte Anhebung des Linienflügels erfolgt, für Cd-Ar ist diese wesentlich starker ausgeprägt und für Cd-Xe ist eine Excimerbande mit einem Maximum bei 250 nm vorhanden. Dieses auf eine wachsende Potentialtiefe bei steigender Polarisierbarkeit der Edelgase zurückzuführende Ergebnis wurde quantitativ ausgewertet durch Approximation der Messung mit einem auf Grundlage der quasistatischen Theorie der Linienverbreiterung berechneten Profil. Dabei wurde ein zwei-parametriger Potentialansatz verwendet (Lennard-Jones-Potentiale) und die Grundzustandsparameter aus bekannten Daten abgeschätzt. Die Diskrepanz der so bestimmten $^{1}1$-Potentialparameter mit aus der Literatur bekannten, nach der Pseudopotentialmethode berechneten Daten wurde anhand möglicher Meßfehler (Überlagerung von Linienfluoreszenz, Cd_2-Kontinuum) und der Unsicherheit der abgeschätzten Grundzustandsparameter diskutiert. Unter Verwendung der experimentell bestimmten Potentialparameter war sodann die Abschätzung des frequenzabhängigen Verstärkungskoeffizienten möglich.

Eine detaillierte Analyse der Reaktionskinetik erfolgte am Bsp. Cd-He. Sie beinhaltete die Untersuchung des Pumpprozesses (Zwei-Photonenabsorption, stimulierte Emission, Excimerbildung) und von Verlustprozessen, hervorgerufen durch hohe Pumplaserintensität (Photoionisation, Absorption aus dem Resonanzzustand) und hohe Edelgasdichten (Singlett-Triplett-Stoßtransfer). Das Auftreten dieser Verluste konnte anhand eines ausgedehnten Linienspektrums im UV- und sichtbaren Spektralbereich nachgewiesen werden, wobei insbesondere Fluoreszenz aus autoionisierenden Zuständen auf Photoionisation schließen läßt.

Die quantitative Beschreibung dieser Mechanismen erfolgte durch Vergleich der Meßergebnisse mit der numerischen Lösung eines Systems zeitabhängiger gekoppelter Ratengleichungen, das basierend auf einem vereinfachenden 4-Niveauschema (Cd 5s ^{1}S, 6s ^{1}S, 5p ^{1}P, CdM* ^{1}1) die zeitliche Entwicklung der Besetzungsdichten und der Photonendichte auf dem IR-Übergang 6s ^{1}S -> 5p ^{1}P beschreibt. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

An der Zwei-Photonenabsorption ist neben dem direkten Prozeß ein Stufenprozeß beteiligt, hervorgerufen durch die Stoßverbreiterung der Übergänge zum Zwischenzustand. Bei Verwendung der theoretisch erwarteten quadratischen Abhängigkeit von der Edelgasdichte, läßt sich damit die He-Dichte-Abhängigkeit des stimuliert erzeugten Infrarotsignals rechnerisch reproduzieren, die nach einem exponentiellen Anstieg deutliches Sattigungsverhalten zeigt. Die absolute Größe von gemessener und berechneter IR-Intensität zeigt eine Diskrepanz von etwa einer Größenordnung. Diese kann auf die Vernachlässigung der räumlichen Inhomogenität des Anregungsvolumens zurückgeführt werden.

Die He-Dichteabhängigkeit der spektral und zeitlich integrierten Resonanzfluoreszenz zeigt ebenfalls deutliches Sättigungsverhalten mit einem Maximum bei 400 Torr He. Eine zur IR-Erzeugung konsistente Beschreibung mittels des Ratengleichungssystems war möglich bei Verwendung experimentell bestimmter Querschnitte.
Der Ionisationsquerschnitt wurde separat durch Messung der im Anregungsvolumen erzeugten Ladung bestimmt. Er zeigt gute Übereinstimmung mit einem aus Literaturdaten abgeschätzten Wert.
Die Rate für Absorption aus dem Resonanzzustand wurde abgeschatzt unter Annahme stoßverbreiterter Übergänge zu hochliegenden Zuständen.
Die zeitaufgelöste Fluoreszenz 6s ^{1}S -> ^{3}P ergab keine He Dichteabhängigkeit. Stoßtransfer 6 ^{1}S -> ^{3}S ist daher im Vergleich zu Strahlungsübergängen vernachlässigbar klein.
Aus der He-Dichteabhängigkeit der zeitaufgelosten Resonanzfluoreszenz konnte der Stoßquerschnitt für ^{1}P -> ^{3}P-Stoß-Transfer bestimmt werden. Dessen Größe bewegt sich im Rahmen von aus der Literatur bekannten Werten. Bei seiner Bestimmung wurde die

Verlängerung der Lebensdauer des Resonanzzustandes durch Strahlungseinfang berücksichtigt, deren Abweichung vom theoretischen Wert im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt.
Die auf die Gesamtresonanzfluoreszenz bezogene Fluoreszenzintensität im Linienflügel zeigt in guter Näherung einen linearen Zusammenhang mit der He-Dichte. Molekulbildung durch 3er-Stoß-Rekombination konnte daher vernachlässigt werden.

Unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen ($I_L = 2 \cdot 10^8 W/cm^2$, $N_{He} = 4.4 \cdot 10^{18} cm^{-3}$) dominiert Stoßtransfer $^1P \rightarrow {}^3P$ die Strahlungsverluste (70% : 30%). Rechnungen bei erhöhter Laserintensität ergaben jedoch stark anwachsende Strahlungsverluste. Dieses Verhalten wurde qualitativ in Experimenten mit unterschiedlicher Fokussierung des Pumplasers bestätigt.

Messungen der Edelgasdichteabhängigkeit der stimulierten IR-Komponente bei Cd-Ar und Cd-Xe konnte ebenfalls gut durch den verwendeten Ratengleichungsansatz beschrieben werden. Dagegen kann die drastische Reduktion der Resonanzfluoreszenz bei hohen Dichten mit diesem Ansatz nicht erklärt werden. Die gleichzeitige Reduktion der Fluoreszenz aus hochangeregten Zustanden, das Anwachsen eines kohärenten UV-Signals bei Cd-Ar, sowie die bei der Berechnung des Pumpprozesses sich ergebende drastische Entleerung des Grundzustandes weisen dabei auf die Möglichkeit verstärkter spontaner Emission auf dem Resonanzübergang hin. Dieser Prozeß wurde bei der Formulierung des Ratengleichungssystems vernachlässigt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß aufgrund der Potentialverläufe lediglich bei Cd-Xe nennenswerte Verstärkung zu erwarten ist. Eine meßbare Nettoverstärkung konnte jedoch bei den im Experiment verwendeten Teilchendichten nicht erreicht werden.

Literatur

/1/ B.Stevens, E.Hutton — Nature 186,1045(1960)

/2/ F.G.Houtermans — Helv.Phys.Acta 33,933(1960)

/3/ H.A.Koehler, L.J.Ferderber, D.L.Redhead, P.J.Ebert — Appl.Phys.Lett. 21,198(1972)

/4/ D.J.Bradley, D.R.Hull, M.H.R.Hutchinson, M.W.McGeoch — Opt.Comm. 14,1(1975)

/5/ D.Haaks — Habilitationsschrift GHS Wuppertal (1980)

/6/ J.M.Hoffman, A.K.Hays, G.C.Tisone — Appl.Phys.Lett. 28,538(1976)

/7/ M.J.Shaw — Prog.Quant.Electr. 6,3(1979)

/8/ M.H.R.Hutchinson — Appl.Phys. 21,95(1980)

/9/ M.Stock — "Excimere" Uni Kaiserslautern (1977)

/10/ M.W.McGeoch, G.R.Fournier, P.Ewart — J.Phys. B9,L121(1976)

G.R.Fournier, M.W.McGeoch — J.Appl.Phys. 49,2651(1977)

M.W.McGeoch — J.Chem.Phys. 72,140(1980)

/11/ J.B.West, H.Komine, E.A.Stappaerts — J.Appl.Phys. 50,7929(1979)

/12/ W.J.Stevens — Appl.Phys.Lett. 35,751(1979)

/13/ D.Drummond,L.A.Schlie — J.Chem.Phys 65,3454(1976)

/14/ J.Pfaff — MPQ 42 , München (1981)

/15/ J.R.Woodworth — J.Chem.Phys. 66,754(1977)

/16/ L.K.Lam, A.Gallagher, R.Drullinger — J.Chem.Phys. 68,4411(1978)

/17/ A.Gallagher — "Metal Vapor Excimers" in Topics in Appl. Phys. vol.30 Springer (1979)

/18/ J.Heinrich — Dissertation Uni Düsseldorf (1983)

/19/ W.E.Baylis — J.Chem.Phys. 51,2665(1969)

/20/ E.Czuchaj, J.Sienkiewicz — J.Phys. B17,2251(1984)

/21/ R.E.M.Hedges, D.L.Drummond, A.Gallagher — Phys.Rev. A6,1519(1972)

/22/ A.V.Phelps — JILA Rep. No.110 Boulder,Col. (1972)

/23/ I.Procaccia, R.D.Levine — J.Chem.Phys. 63,4261(1975)

/24/ T.Holstein — Phys.Rev. 79,744(1950)

/25/ D.Gebhard — Dissertation Uni Düsseldorf (1975)

/26/ A.Mitchell, M.Zemanski "Resonance Radiation and Excited Atoms" Cambridge Univ.Press (1961)

/27/ J.Losen, W.Behmenburg Z.Naturforsch. 28a,1620(1973)

/28/ G.Herzberg "Spectra of Diatomic Molecules" van Nostrand, Princeton(1950)

/29/ D'Ans-Lax "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", S. 1-900 Springer, Berlin(1967)

/30/ J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, R.B.Bird "Molecular Theory of Gases and Liquids" J.Wiley, New York (1964)

/31/ A.Unsöld "Physik der Sternatmosphären" Springer (1955)

/32/ E.Czuchaj, J.Sienkiewicz Preprint No.20 Universität Danzig (1983)

/33/ C.F.Bender, T.N.Rescigno, H.F.Schaefer III, A.E.Orel J.Chem.Phys 71,1122(1979)

/34/ G.S.Agarwal, S.P.Tewari Phys.Rev. A29,1922(1984)

/35/ J.S.Deech, J.Pitre, L.Krause Can.J.Phys. 49,1976(1971)

/36/ P.D.Morten, C.G.Freeman, R.F.C.Claridge, L.F.Phillips J.Photochem. 3,285(1974)

/37/ W.H.Breckenridge, A.M.Renlund J.Phys.Chem. 82,1474(1978)

/38/ E.A.Stappaerts IEEE QE-15,110(1979)

/39/ G.K.Woodgate "Elementare Struktur der Atome" R.Oldenbourg München/Wien (1975)

/40/ U.Ganiel, A.Hardy, G.Neumann, D.Treves IEEE QE-11,881(1975)

/41/ R.W.Ditchburn Proc.Phys.Soc. 85,193(1965)

/42/ W.Demtröder "Grundlagen und Techniken der Laserspektroskopie" Springer (1977)

/43/ D.L.King, D.W.Setser Ann.Rev.Phys.Chem. 27,407(1976)

/44/ T.Holstein Phys.Rev. 83,1159(1951)

/45/ R.Scheps, A.Gallagher J.Chem.Phys. 65,859,(1976)

/46/ A.Schnitzer Diplomarbeit Uni Heidelberg (1980)

/47/ A.Dallmann Diplomarbeit Uni Düsseldorf (1982)

/48/ J.Heinrich, K.Hollenberg, W.Behmenburg Appl.Phys. B33,225(1984)

/49/ G.Nienhuis, F.Schuller Physica 49C,394(1978)

/50/ R.Granier, G.Charton, J.Granier
in "Spectral Line Shapes"
B.Wende, ed. , de Gruyter
Berlin/New York (1981)

/51/ D.Cvejanovich, A.Adams, G.C.King
J.Phys. B9,1657(1976)

/52/ Y.F.Veralinen, V.I.Privalov Opt.Spectrosc. 46,131(1979)

/53/ C.E.Moore "Atomic Energy Levels"
US Gov.Pr.Off.
Washington DC (1949)

/54/ W.H.E.Schwarz private Mitteilung

/55/ V.A.Zilitis Opt.Spectr. 31,86(1971)

/56/ H.Kuhn, S.Arrhenius Zeitschr.Phys. 82,48(1933)

/57/ D'Ans-Lax "Taschenbuch für Chemiker und
Physiker" , Bd.III
Springer, Berlin(1967)

/58/ R.B.Bird, Spotz, J.O.Hirschfelder
J.Chem.Phys. 18,1395(1950)

/59/ J.A.Beattie, R.J.Barriault, J.S.Brierley
J.Chem.Phys. 19,1222(1951)

/60/ E.E.Whiting JQSRT 8,1379(1968)

/61/ D.W.Posener Austr.J.Phys. 12,184(1959)

Anhang A

Bei Berechnungen benutzte Zahlenwerte

a)Cadmium

Für die Berechnung von Frequenzen ω und Wellenlängen wurden die Termlagen nach /53/ zugrunde gelegt. Die Raten für spontane Emission wurden aus Oszillatorenstärken f nach Schwarz /54/ (n<8) und Zilitis /55/ berechnet. Der bei der Abschätzung der Potentiale benutzten Bindungsenergie des Cd_2-Moleküls liegt die Messung von Kuhn und Arrhenius /56/ zugrunde.

Übergang	ω / 10^{15} s^{-1}	f
$5s^2\ {}^1S_0$ -> $5s5p\ {}^1P_1$	8.2	1.82
$5s5p\ {}^1P_1$ -> $5s6s\ {}^1S_0$	1.8	$1.78\cdot10^{-1}$
$5s5p\ {}^1P_1$ -> $5s7s\ {}^1S_0$	3.7	$6.19\cdot10^{-3}$
$5s5p\ {}^1P_1$ -> $5s9d\ {}^1D_2$	5.0	$5.60\cdot10^{-3}$
$5s5p\ {}^1P_1$ -> $5s11s\ {}^1S_0$	5.1	$1.57\cdot10^{-3}$
$5s5p\ {}^3P_1$ -> $5s6s\ {}^1S_0$	4.3	$9.80\cdot10^{-3}$

Bindungsenergie Cd_2 : $1.39\cdot10^{-13}$erg

b)Edelgase

Bei der Berechnung wurden die Polarisierbarkeiten α nach /57/ benutzt. Die Werte für die Bindungsenergien ε der homonuklearen Edelgasmoleküle wurden Kompressibilitätsmessungen entnommen.

Edelgas	α/ $10^{-25}cm^3$	ε / 10^{-14}erg	Ref.
He	2.16	0.14	/58/
Ar	16.3	1.65	/58/
Xe	40.1	3.05	/59/

c)Berechnung des Ratengleichungssystems

Zwei-Photonen-Absorptionsrate $\Gamma_P^* = \Gamma_P + k_P \cdot N_M^2$ ($I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2)

$\Gamma_P = 4.5 \cdot 10^7$ s^{-1}

$k_P^{He} = 6.5 \cdot 10^{-30}$ cm^{6}s^{-1}

$k_P^{Ar} = 9.3 \cdot 10^{-30}$ cm^{6}s^{-1}

$k_P^{Xe} = 1.3 \cdot 10^{-29}$ cm^{6}s^{-1}

Photoionisation $\sigma_{Ion}' = 1.56 \cdot 10^{-3}$ Å^2

Laserabsorption $\Gamma_{abs} = k_{abs} \cdot N_M$ ($I_L = 2 \cdot 10^8$ W/cm^2)

$k_{abs}^{He} = 5.70 \cdot 10^{-12}$ cm^{3}s^{-1}

$k_{abs}^{Ar} = 1.25 \cdot 10^{-11}$ cm^{3}s^{-1}

$k_{abs}^{Xe} = 2.17 \cdot 10^{-11}$ cm^{3}s^{-1}

Singlett-Triplett-Stoßtransfer Cd $5^1P \rightarrow 5^3P$

$\sigma_Q^{He} = 0.104$ Å^2

$\sigma_Q^{Ar} = 0.380$ Å^2

$\sigma_Q^{Xe} = 2.622$ Å^2

3er-Stoßkoeffizient

$k_3^{He} = 0$

$k_3^{Ar} = 1 \cdot 10^{-32}$ cm^{6}s^{-1}

$k_3^{Xe} = 5 \cdot 10^{-32}$ cm^{6}s^{-1}

Schichtlänge : 4 cm

Schichtradius : 0.02 cm

d)Konstanten

c	Lichtgeschwindigkeit	$2.998 \cdot 10^{8}$ ms^{-1}
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6.626 \cdot 10^{-34}$ Js
R	Gaskonstante	8.314 J $K^{-1}mol^{-1}$
k	Boltzmannkonstante	$1.38 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}
R_∞	Rydbergkonstante	$1.097 \cdot 10^{7}$ m^{-1}
m_e	Elektronenruhemasse	$9.109 \cdot 10^{-31}$ kg
r_e	klassischer Elektronenradius	$2.82\ 10^{-15}$ m
a_0	Radius d. ersten Bohrschen Bahn	$5.29 \cdot 10^{-11}$ m
ε_0	Dielektrizitätskonstante	$8.85 \cdot 10^{-12}$ $AsV^{-1}m^{-1}$
e	elektr. Elementarladung	$1.602 \cdot 10^{-19}$ C

Anhang B

Mikroprozessorsystem

Das zur Steuerung und Datenerfassung benutzte Mikroprozessorsystem ist ausführlich in /47/ beschrieben worden. Im folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der Daten und Peripheriegeräte gegeben:

CPU : Motorola 6802

ROM : 16 kByte

RAM : 18 kByte

E/A-Medien :
- Fernschreiber /G34/
- Monitor /G35/
- Plotter /G36/
- Magnetbandgerät /G37/
- 12-bit A/D-Wandler mit Multiplexer zur Digitalisierung von bis zu 8 Meßkanälen
- Parallelinterface zur Ausgabe von Trigger und Schrittmotorsteuerung
- Interface zur Ansteuerung des schnellen Sampling-Systems

Das schnelle Samplingsystem benutzt einen kommerziellen Meßkopf /G31/ mit einer Torzeit von 350ps. Dessen Ausgangssignal wird verstärkt und mit einem sample&hold (Torzeit : 200ns, Haltezeit : ca. 100µs) solange gehalten, bis sämtliche Meßkanäle vom Mikroprozessor digitalisiert und eingelesen worden sind. Der Meßzeitpunkt wird digital vom Mikroprozessor vorgegeben; seine Festlegung erfolgt quarzgenau mittels eines 50MHz-Oszillators und einer interpolierenden Rampe mit einer absoluten Genauigkeit von 0.5ns im Meßbereich von 0-5000ns. Durch Verwendung schneller ECL-Schaltkreise konnte die minimale Verzögerungszeit zwischen Eintreffen des Systemtriggers und frühestem Samplingzeitpunkt auf 10ns begrenzt werden, sodaß weitgehend auf die Verwendung von Verzögerungsleitungen verzichtet werden kann.

Die Wellenlängenverstimmung erfolgte bei den Spektrometern durch direkte Ansteuerung der internen Scanelektronik. Die Farbstofflaser wurden über eine programmierbare Ansteuerelektronik /G38/ mit 2-Phasenschrittmotoren /G39/ verstimmt, wobei als Untersetzung Mikrometerschrauben Anwendung fanden.

Anhang C

Berechnung der Linienbreiten

Im Normalfall werden bei den Rechnungen die homogenen Linienbreiten verwendet, die aus der Wechselwirkung strahlender bzw. absorbierender Cd-Atome mit Edelgasatomen resultiert. Nur bei kleinen Fremdgasdichten, bei denen die Dopplerbreite von vergleichbarer Größe wie die Stoßbreite ist, wird statt dessen die entsprechende Breite eines Voigt-Profils angesetzt. (vgl.z.B. /31/).

a)Dopplerbreite

Für die Dopplerbreite gilt:

$$\gamma_D = 4 \cdot (\ln 2 / \pi)^{0.5} \cdot \frac{\bar{v}}{c}$$

Dabei ist $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der Cd-Atome. Diese berechnet sich aus der Temperatur T mittels :

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot R \cdot T}{M_{Cd}} \right)^{0.5}$$

wobei R die Gaskonstante und M_{Cd} die relative Molmasse von Cd ist.

b)Stoßbreite

Die Stoßbreite wird aus der Coulombapproximation berechnet. Im van der Waals-Limit gilt /31/:

$$\gamma_S = 8\pi \cdot (3\pi /8)^{0.4} \cdot 0.301 \cdot \bar{v}^{0.6} \cdot |C_6'|^{0.4} \cdot N_M$$

Dabei bezeichnet hier $\bar{v}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit von Cd- und Edelgasatomen M, die wie oben berechnet werden kann, wenn anstelle von M_{Cd} die reduzierte relative Molmasse eingesetzt wird:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_{Cd}} + \frac{1}{M_M}$$

$C_6' = C_6/\hbar$ beschreibt das Differenzpotential des entsprechenden Übergangs und läßt sich gemäß (27)-(29) berechnen, wenn man

berücksichtigt, daß $C_6 = C_6^f - C_6^i$ gilt, wenn i und f den Anfangs- bzw. Endzustand beschreiben.

c)Voigtbreite

Sind an der Verbreiterung einer Spektrallinie sowohl Doppler- als auch homogene Linienverbreiterung beteiligt, so ergibt sich ein Voigtprofil, das mathematisch durch die Faltung von einem Gauss- mit einem Lorentzprofil gegeben ist. Nach /60/ läßt es sich näherungsweise durch eine analytische Funktion beschreiben:

$$I(w,y) = (1-w)\cdot\exp(-2.772\ y^2) + w\ /\ (1+4y^2) + 0.016\cdot w\cdot(1-w)\cdot(\exp(-0.4y^{2.25}) - 10\ /\ (10+y^{2.25}))$$

mit $w = \gamma_S/\gamma_V$ und $y = |\nu_0 - \nu|/\gamma_V$, wobei für die Halbwertsbreite γ_V gilt:

$$\gamma_V = \frac{\gamma_S}{2} + \left(\frac{\gamma_S^2}{4} + \gamma_D^2\right)^{0.5}$$

Zur Normierung des Voigtprofils auf die Gesamtintensität sei auf Tabellen in /61/ verwiesen.

Anhang D

Berechnung der Transmissionsfunktionen

Sowohl bei der Reabsorption der Resonanzfluoreszenz auf dem Weg vom Anregungsvolumen zum Austrittsfenster der Zelle, als auch bei der Absorptionsmessung mit Hilfe des Probelasers, werden Berechnungen der spektral transmittierten Intensität verwendet. Besitzt die Hintergrundstrahlung die Gesamtintensität I_{Ges} und die spektrale Verteilung $f(\nu-\nu_M)$, wobei ν_M die Mittenfrequenz angibt

$$I_0(\nu-\nu_M) = I_{Ges}\, f(\nu-\nu_M)$$

und der Absorptionskoeffizient bei Normierung auf sein Maximum $k_0=k(\nu-\nu_0=0)$

$$k(\nu-\nu_0) = k_0\, g(\nu-\nu_0)$$

wobei ν_0 die Übergangsfrequenz ist, so gilt für die transmittierte Intensität :

$$I(\nu) = I_0(\nu-\nu_M)\, \exp(-k(\nu-\nu_0)\cdot z)$$

Dabei ist z die Schichtlänge, auf der Absorption stattfindet.

Bei der Berechnung der Reabsorption der Resonanzstrahlung wurde für Emissions- und Absorptionsprofil jeweils ein Voigtprofil (vgl.Anh.C) mit $\nu_M=\nu_0$ angesetzt. z wurde durch Anpassung des gemessenen, mit Selbstumkehr versehenen Fluoreszenzprofils an gerechnete Profile bestimmt; es ergaben sich typische Werte von 1.75 - 2 cm. Das registrierbare Signal $S(\nu_S)$ in Abhängigkeit von der Spektrometerwellenlänge (Stellung ν_S, Apparatebreite $\Delta\nu_S$) berechnet sich dann durch Integration :

$$S(\nu_S) = I_{Ges} \int_{\Delta\nu_S} d\nu \;\; I_0(\nu-\nu_0)\, \exp(-k(\nu-\nu_0)\cdot z)$$

Als Korrekturfaktor für die gemessenen Intensitäten wurde dann dieses Integral verwendet.

Bei der Auswertung des Absorptionsexperiments wurde für den Laser ein Lorentzprofil, für den Absorptionskoeffizienten in der Nähe des Übergangs Cd $5^1P \rightarrow 7^1S$ wiederum ein Voigtprofil verwendet. Die Gesamttransmission des Lasers bei Verstimmung der Laserfrequenz ν_L ergibt sich dann durch Integration:

$$T(\nu_L) = \frac{\int d\nu \; I_L(\nu-\nu_L) \exp(-k(\nu-\nu_0)\cdot l)}{I_{Ges}}$$

Dabei wurde die Integration über ein Frequenzintervall $\Delta\nu = 5\Delta\nu_L$ erstreckt.

Geräteliste

/G1/	Excimerlaser	EMG 500	Lambda Physik
/G2/	Farbstofflaser	FL 2000	Lambda Physik
/G3/	Cadmium-Zelle	Eigenbau	Phys.Inst. I / Uni Düsseldorf
/G4/	Spektrometer	1704	Spex
/G5/	Fotomultiplier	9783 QB	EMI
/G6/	Farbglasfilter	RG 850	Schott
/G7/	Fotodiode	BPW 24	Siemens
/G8/	Integrator	LF 300	Lambda Physik
/G9/	Mikrocomputer	Eigenbau	Phys.Inst. I / Uni Düsseldorf
/G10/	Kalorimeter	Thermopile 142	Laser Instrumentation
/G11/	Fotodiode	PIN 5 UV	UDT
/G12/	Heizschnur	SP /015	Heraeus
/G13/	Heizelement	Thermocoax	Philips
/G14/	Thermostat	TP 24	Haake
/G15/	Oxidkeramikwolle	Kaowool	Triton
/G16/	Keramikkitt	Thermoguss	W.G.Fritzke
/G17/	Diffusionspumpe	170L	Leybold-Heraeus
/G18/	Rohrfedermanometer	FA 160	Wallace & Tiernan
/G19/	Spektrallampe	Cd / 10	Osram
/G20/	Vakuummeter	Penningvac	Leybold-Heraeus
/G21/	Edelgasdruckdose	He 4.8 Ar 5.0 Xe 4.0	Messer-Griesheim
/G22/	Spektrometer	1500A	Spex
/G23/	Fotomultiplier	541-G-08-18-039	EMR
/G24/	Farbglasfilter	GG 400	Schott
/G25/	Fotomultiplier	9781	EMI
/G26/	Farbstofflaser	Eigenbau	Phys.Inst. I / Uni Düsseldorf
/G27/	Oszilloskop	7844	Tektronix
/G28/	Dielektr. Spiegel		Dr.J.Ebert / Uni Hannover
/G29/	Fotodiode	MD 1	Monsanto
/G30/	Kompressionsmanom.	McLeod	Leybold-Heraeus
/G31/	Samplingkopf	S1	Tektronix
/G32/	Fotodiode	MD 2	Monsanto
/G33/	Kompensograph	K III	Siemens
/G34/	Fernschreiber	Model 43	Teletype
/G35/	Monitor	QDM-90BD	Sankyu

/G36/	Plotter	Digiplot	Watanabe
/G37/	Magnetbandgerät	DCD 1	3M
/G38/	Steuerkarte	D059	Berger
/G39/	Schrittmotor	RDM 50/12	Berger

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalischen Institut I der Universität Düsseldorf durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Behmenburg, der mir das Thema stellte und mit beständigem Interesse sowie wertvollen Diskussionen den Fortgang der Arbeit wesentlich förderte.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der erforderlichen Personal- und Sachmittel.

Herrn Dr. K. Hollenberg und Herrn Dipl.Phys. A. Dallmann bin ich für den Aufbau des mikroprozessor-gesteuerten Samplingsystems zu Dank verpflichtet, dessen Einsatz wesentliche Teile der Arbeit ermöglichte.

Der Feinmechanikwerkstatt des Physikalischen Instituts I unter der Leitung von Herrn Bölke danke ich für sorgfältige und präzise Herstellung wichtiger Teile der Apparatur insbesonders der Metalldampfzelle. Die Herstellung des Probelasers verdanke ich der Zentralwerkstatt Physik unter der Leitung von Herrn Schiene und Herrn Viertel von der Glasbläserwerkstatt.

Den Mitgliedern des Physikalischen Instituts I, insbesondere Herrn Dipl.Phys. A. Schnitzer, danke ich für kollegiale Unterstüzung. Herrn Dr. J. Heinrich danke ich für die Unterstützung beim Aufbau der Apparatur.

Herrn Prof. W.H.E. Schwarz, GHS Siegen, danke ich für die numerische Berechnung von Cadmiumoszillatorenstärken.

Lebenslauf

25.3.1954	geboren in Hilden/Rhld. als Sohn der Eheleute Änni und Hans Ibowski
1960-1964	Grundschule
1964-1969	Wilhelm-Fabry-Realschule Hilden mit Abschlußprüfung
1969-1972	Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium Hilden und Abitur
1972	Beginn des Physikstudiums an der Universität Düsseldorf
1978	Diplomprüfung
1978-1980	Diplomarbeit am Physik.Institut I der Universität Düsseldorf
1980	wissenschaftliche Hilfskraft
1981-1984	wissenschaftlicher Angestellter im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungsprojekts
August 1984	Eheschließung mit stud.phil. Petra Hamacher

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606